RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 17 marzo 1907.

F. D'Ovidio Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Geologia. — *La serie eocenica dell'isola di Arbe nel Quarnero* (1). Nota del Socio C. De Stefani e di A. Martelli.

L'isola di Arbe fu studiata dal Radimsky (2) e da Waagen (3), e le conoscenze geologiche da questi autori apportate vennero da Schubert brevemente riassunte nel suo lavoro sulla stratigrafia dell'Eocene medio dell'Istria e della Dalmazia settentrionale (4).

L'isola è costituita da tre anticlinali diretti NW-SE di calcari cretacei con *Radiolites*; il più orientale forma la penisola di Loparo; quello di mezzo costituisce la piccola catena del Monte Tignaro, si estende dalla punta Sorigna alla punta Gavranica e presenta le alture principali dell'isola; il più occidentale forma la penisola di Capo Fronte a NW di Arbe, e la sua continuazione a mezzogiorno di questa città sarebbe rappresentata dal lungo scoglio di Olin.

Fra la catena di Monte Tignaro e di Capo Fronte si estende una lunga zona sinclinale occupata da terreni eocenici, i quali tutti successivamente si

(1) Le notizie stratigrafiche sono del prof. C. De Stefani che raccolse pure i fossili; le determinazioni e osservazioni paleontologiche sono del prof. A. Martelli.

(2) Radimsky O., *Ueber den geologischen Bau der Insel Arbe in Dalmatien.* Jahrb. der k. k. geol. Reichsanstalt, Bd. XXX, pag. 111, Wien 1880.

(3) Waagen L., *Der geologische Bau der Insel Arbe auf Kartenblatt Zone 26 Kol. XI mit den Scoglien San Gregorio und Goli.* Verhandl. der k. k. geol. Reichsanstalt, 1904, n. 12, pag. 282.

(4) Schubert R. J., *Zur Stratigraphie des istrisch-norddalmatinischen Mitteleocäns.* Jahrb. der k. k. geol. Reichsanstalt, Bd. LV, pag. 173, Wien 1905.

attraversano partendosi dalla Tigna Rossa (m. 408) — sommità dell'isola — e procedendo verso Arbe.

Raccolte di fossili non molto abbondanti ma condotte in una successione graduale di strati, ci consentono di apportare un contributo all'illustrazione della serie eocenica di Arbe.

Dalle pendici occidentali della Tigna Rossa muovendosi verso Arbe, trovasi dunque la seguente serie:

1° Calcare bianco gialliccio senza fossili, probabile equivalente del calcare a *Miliolinae* del resto della regione istro-dalmata.

2° Calcare chiaro ad *Alveolinae* alto m. 7-8.

3° Calcare compatto con scarse *Nummulites*, abbondanti *Assilinae* e rari echini e lamellibranchi. Le specie in esso determinate sono:

Lenticulina (*Gümbelia*) *lenticularis* Ficht. et Moll. (= *Nummulites Lucasana* Defr.) *Rara.*

L. (*Gümbelia*) *aturica* Jol. et Ley. (= *N. perforata* d'Orb. var. *aturensis* d'Arch. et H.) *R.*

L. (*Gümbelia*) *Renevieri* De la Harpe (= *N. perforata* d'Orb. var. *Renevieri* De la Harpe) *R.*

Assilina mamillata D'Arch. *Comune.*
Assilina subspira De la Harpe *C.*
Assilina spira De Roys. *C.*
Assilina subexponens Sow. *C.*
Assilina exponens Opp. *C.*
Echinolampas Lucianii Taram.
Cidaris sp.
Pecten confr. *reconditus* Brand.
Pecten sp.
Cardita sp.

4° Calcare con rare *Assilinae* ed abbondanti:

L. (*Gümbelia*) *lenticularis* Fich. et Moll.
L. (*Gümbelia*) *aturica* Jol. e Ley.
L. (*Gümbelia*) *Renevieri* De la Harp.

5° Lenti di arenaria glauconifera con le seguenti, numerose specie ad oriente di S. Anastasio (Bison):

Orthophragmina ephippium Schloth. sp. *C.*
Orthophragmina aspera Gümb. *C.*
L. (*Gümbelia*) *lenticularis* Fich. et M. *C.*
L. (*Gümbelia*) *Renevieri* De la Harpe *C.*
L. (*Gümbelia*) *aturica* Jol. et Ley. *C.*

Pecten eocaenicus May. Eym. *CC.*
Pecten Tchihatcheffi D'Arch. *C.*
Pecten sp.

6° Arenaria con le predette *Gümbeliae* e, particolarmente a Bagnol, ricca pure delle forme qui elencate:

L. (*Gümbelia*) *lenticularis* Fich. et M. var *granulata* De la Harpe.
L. (*Gümbelia*) *lenticularis* Fich. et M. var *obsoleta* Leym.
Camerina (*Laharpeia*) *Brongniarti* D'Arch. et H.
C. (*Laharpeia*) *Mollii* Prev.
Rotularia spirulaea Lamk.
Spondylus rarispina Desh.

7° Arenaria talora marnosa con nummuliti e orbitoidi, e marne con tracce di ligniti e filliti alternanti, presso Arbe. Le nummulitidi determinate nell'arenaria di questo livello sono:

Orthophragmina papyracea Boub. *R.*
Orthophragmina aspera A, B. Gümb. *R.*
L. (*Gümbelia*) *lenticularis* Fich. et M. *CC.*
L. (*Gümbelia*) *lenticularis* Fich. et M. var. *obsoleta* Leym. *C.*
L. (*Gümbelia*) *Renevieri* De la Harpe *C.*
L. (*Gümbelia*) *Lorioli* De la Harpe *C.*
Assilina mamillata D'Arch. *R.*
Assilina subspira De la Harpe *RR.*
Assilina sp.

Non discutiamo se il calcare ad *Alveolinae*, spesso associato nella regione istro-dalmata col calcare a *Miliolinae*, possa rappresentare in Arbe i sedimenti dell'Eocene inferiore parte superiore, piuttosto che dell'Eocene medio parte inferiore come in generale riterrebbero alcuni. Per solito, nei più bassi livelli eocenici del littorale adriatico orientale, il calcare detto ad imperforate dallo Schubert e costituito da un fitto aggregato di alveoline senza nummuliti, si ritrova alla base del *Nummulitenkalk* propriamente detto, quantunque poi le alveoline, pur mostrandosi con specie — almeno in parte — differenti e meno variate, continuino non di rado fino a strati superiori.

Gli strati più alti dell'Eocene di Arbe, furono dal Waagen e dallo Schubert considerati eocenici superiori mentre contengono le stesse specie fossili dei sottostanti termini 6, 5, 4, 3, tutti riferibili all'Eocene medio. Ad avvalorare il riferimento dei predetti termini della serie stratigrafica di Arbe all'Eocene medio vale soprattutto la prevalenza assoluta che in essi si riscontra delle specie di *Gümbeliae* e di *Assilinae*, le quali, anche nei din-

torni di Spalato e di Metković stanno a caratterizzare i sedimenti dell'Eocene medio. Di ciò conviene pure il sig. Schubert, che nel suo ultimo lavoro sull'Eocene medio dell'Istria e della Dalmazia non ha reputato trascurabili le nostre suddivisioni locali a proposito dei terreni di Spalato e di Metković. Se, poi, teniamo presente che la comparsa in certi strati e non in altri di talune coppie di nummulitidi possa spesso subordinarsi a differenze batimetriche piuttosto che a differenze cronologiche, e in ciò concorda pure il sig. Schubert, anche dalle altre poche forme fossili raccolte nei terreni in parola potremo dedurre l'età medioeocenica delle formazioni nummulitiche di Arbe. L'*Echinolampas Lucianii* viene citato dal Taramelli nell'Eocene medio di Gherdosella in Istria; comunissima nell'Eocene medio e superiore è la *Rotularia spirulaea* Lamk. Le altre specie di molluschi sono note nell'Eocene medio del Mediterraneo e particolarmente lo *Spondilus rarispina* Desh. e il *Pecten Tchihatcheffi* D'Arch. sono citati nell'Eocene medio della Dalmazia, a Veglia, dallo Stache e dell'Istria, a Pinguente, dall'Oppenheim.

Osserviamo infine che la presenza di quelle stesse forme di nummulitidi, le quali in tutto il bacino adriatico si raggruppano a caratterizzare costantemente le formazioni dell'Eocene medio e che in Arbe si associano con altri fossili propri di tale epoca nelle arenarie alternanti con le marne a traccie di filliti e ligniti, attesta in modo sicuro che anche l'ultimo termine della serie eocenica di Arbe deve ascriversi all'Eocene medio e non alla parte inferiore dell'Eocene superiore. A maggior ragione si deve escludere il dubbio, pur talora manifestato, che gli strati di arenaria con filliti e con tracce di lignite dei dintorni di Arbe possano appartenere ad età più recente dell'Eocene.

Patologia. — *Sul meccanismo di scomposizione in vitro del virus rabido per mezzo del radio.* 7ª Comunicazione preventiva del Socio Guido Tizzoni e del dott. Alessandro Bongiovanni.

Matematica. — *Intorno alle superficie iperellittiche.* Nota del Corrispondente F. Enriques e di F. Severi.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Geologia. — *I pretesi grandi fenomeni di carreggiamento in Sicilia.* Nota del Corrispondente Giovanni Di-Stefano.

II. Sicilia orientale. — Dopo avere esaminato nella prima Nota la ipotesi di una grande falda di carreggiamento per quanto riguarda la Sicilia occidentale, vediamo se essa sia applicabile alla parte orientale dell'isola. Cominciamo col discutere il valore dei fatti locali addotti dai signori Prof. M. Lugeon ed E. Argand.

Gruppo del M. Judica. — Nel piccolo ma importante gruppo del M. Judica si riproduce il Trias della Sicilia occidentale. Lugeon e Argand non hanno visitati quegli affioramenti triassici; ma dalla Carta geologica deducono che questi debbono essere dei resti della grande falda occidentale. Il M. Turcisi e parecchie di quelle scaglie triassico-liassiche sembrerebbero a loro ben radicate; ma ritengono che si tratti di lembi di ricoprimento, perchè le piccole masse calcaree sono discontinue e separate dall'Eocene tra Giardinelli e la proprietà Stanganella. Nel fatto poi le marne argillose e le arenarie, che quivi compajono dalla Portella di Giardinelli alla Dragonia, non appartengono all'Eocene, ma anch'esse al Trias. Il gruppo montuoso è costituito di una serie di creste calcaree, dirette in media da Est a Ovest, emergenti attraverso l'Eocene, formato di argille, marne, arenarie e brecciuole con *Nummulites*, *Orthophragmina* e rare *Lepidocyclina* a maglie esagonali (sez. *Exagonocyclina*, Checchia), e il Miocene costituito da argille salate con arenarie. Le più importanti di quelle creste prendono i nomi di M. Judica, (m. 764), Banco dei Galli, Dragonia, M. Scalpello, M. S. Giovanni, e M. Turcisi. Presso Rammacca, nella regione Balconieri, immediatamente sopra il Passo del Ladrone, emerge, pure attraverso il *Flysch* eocenico, la più meridionale di tali creste, bassa e stretta (non indicata nella Carta geologica). Non è qui il caso di dilungarmi nella compiuta descrizione geologica di quei monti, nè di esaminare talune questioni stratigrafiche che vi si connettono come p. es. quella dell'età di qualche piccolo lembo di calcare marnoso a *Lepidocyclina* tipiche, superiore al Bartoniano; io debbo limitarmi a dirne quanto è strettamente necessario all'esame dell'ipotesi di cui ci occupiamo.

Il Trias di questa regione è rappresentato alla parte superiore da calcari compatti grigi, con nodoli di selce, alternanti non di raro con marne rosse e grige. Vi si raccolgono la massima parte delle *Halobia* e delle *Posidonomya* della Sicilia occidentale, descritte dal prof. Gemmellaro. Sotto i calcari con nodoli di selce sta una formazione anch'essa triassica, composta di marne argillose fissili, associate con strati di arenaria giallastra, di calcite fibrosa con impronte di *Halobia*; di calcari lastriformi a piccole *Posidono-*

mya e brecciole calcaree giallastre ricche di fossili triassici (*Avicula*, *Cassianella*, *Myophoria*, parecchi *Entomoceras*, altri cefalopodi e molti gasteropodi). Però, come notò già il prof. O. Marinelli (1), le marne argillose con le rocce annesse sostituiscono talvolta lateralmente i calcari a nodoli di selce. Sopra di queste e in sconcordanza stanno degli scisti silicei varicolori, qua e là con straterelli calcari e spesso con marne rosse o variegate, che in certi casi sono abbastanza sviluppate. Si ripetono così al M. Judica e negli affioramenti vicini le marne argillose triassiche, con calcari dei Monti di S. Stefano Quisquina, della base della Busambra e del lato SO. del bacino di Palermo; i calcari con *Halobia* di tutta la Sicilia occidentale (ma non le dolomie) e i sovrastanti scisti silicei della stessa regione. Questi scisti nel Parlemitano sono fossiliferi e rappresentano gli strati con *Leptaena* della base del Lias superiore (vedi Gemmellaro, *Gli strati con Leptaena del Lias superiore della Sicilia*, Boll. d. Com. geol. XVII, 1886); essi stanno o sul Lias medio o in sconcordanza sui calcari con nodoli o sulla dolomia del Trias superiore, mentre sostengono il Dogger, il Titonico, il Cretaceo e financo l'Eocene. Giacchè nel gruppo del M. Judica gli scisti silicei non sono sotto la Dolomia principale, come invece avviene in Basilicata, nè alternanti con la parte superiore dei calcari con nodoli, io, almeno fino a prova in contrario, non trovo ragioni per considerarli come più antichi di quelli della Sicilia occidentale.

Sulle argille scagliose del gruppo del M. Judica, appartenenti al Bartoniano (2), si trova qualche raro piccolo blocco di calcare titonico e cretaceo fossilifero, come rimasuglio non in posto di formazioni distrutte dalla denudazione. È certo però che nè il Giura superiore, nè il Cretaceo prendono parte alla costituzione di quei monti. Noterò infine che la Carta geologica accorda, tra M. Judica e M. Scalpello, troppa estensione al Miocene a spese delle marne argillose del Trias e del *Flysch* eocenico.

I calcari triassici, con gli scisti silicei, al M. Scalpello, al M. Turcisi e sul lato settentrionale del M. Judica e del M. S. Giovanni pendono a N., a NE., e in qualche caso a NO., immergendosi sotto il Bartoniano; invece sul fianco meridionale del M. S. Giovanni, al M. Dragonia, al M. Banco dei Galli e al Pizzo Uccelli, che è il prolungamento SE. del M. Judica, s'immergono sotto l'Eocene a S. e a SE. Sul lato orientale del M. Judica il Trias invece pende anche a SO. e a O.

Se si rileva una sezione del M. Judica da N. a S., cioè dal vallone della Lavina al Pizzo Uccelli, si vede che i calcari triassici con nodoli, associati, alla Portella sopra Giardinelli e intorno Stanganella, con arenarie e marne, già attribuite a torto all'Eocene, formano, come indicò il Marinelli,

(1) O. Marinelli, *Osservazioni geologiche sopra i terreni secondari del gruppo del M. Judica in Sicilia*. Rend. d. Acc. dei Lincei, S. V., vol. VIII, 1899.

(2) Checchia-Rispoli G., *I foraminiferi eocenici del gruppo del M. Judica e dei dintorni di Catenanuova in prov. di Catania*. Boll. d. Soc. geol. ital., vol. XIII, 1904.

una grande anticlinale, le cui gambe spariscono sotto l'Eocene a N., cioè nel vallone della Lavina, ove sono accompagnate in sconcordanza dagli scisti silicei con marne rosse, e a S., sulla regione Fontana Ardicà. Il M. S. Giovanni forma un'altra volta anticlinale con immersione a NE. e a SE. Queste anticlinali sembrano e sono ben radicate sotto l'Eocene; non si comprende per quale ragione debbano riguardarsi come masse carreggiate.

Le tettonica del M. Scalpello e del Colle Balconieri va compresa però in modo differente di come ha fatto il prof. Marinelli. In questi luoghi, e, se non mi inganno, anche al M. Turcisi, abbiamo veramente dei casi di ricoprimento; infatti il Bartoniano vi s'immerge sotto il Trias, pendente a N. o a NE. Il luogo dove la sottoposizione dell'Eocene al Trias si vede nella maniera più chiara e diretta è alla base del M. Scalpello, sul lato orientale, presso i confini della R. Castellace con la R. Paraspola, precisamente là dove un valloncello interseca la via che dal Dittaino conduce alla R. Santa Lucia. Sotto la casa di Pietro Quocina, il Trias, formato di marne argillose con lastre di calcite a impronte di *Halobia*, marne sabbiose e calcari lastriformi con *Posidonomya*, ricoperto sul lato settentrionale dal *Flysch* eocenico, si mette direttamente sopra a calcari con nummuliti. Questo fatto fu da me osservato nel 1901 e riconfermato più tardi in una escursione che vi feci insieme col dottore S. Scalia, uno studioso della geologia di quelle regioni.

Come si vede nel gruppo del M. Judica ci sono dei ricoprimenti e sono io a metterli in chiaro pel primo sulla base di proprie osservazioni e non per ipotesi; ma tali fatti avvengono per assai piccola estensione e in un territorio in cui ci sono pure masse triassiche, con caratteri litologici e paleontologici identici, ben radicate. Si tratta quindi di accavallamenti dovuti a pieghe-faglie inverse di carattere locale e non di resti della ipotetica grande falda di carreggiamento della Sicilia orientale.

Monti Peloritani — I signori Lugeon e Argand parlano poco dell'angolo NE. della Sicilia; ma la loro terza Nota, per quanto breve, contiene importanti affermazioni di fatti, senza ombra di dimostrazione, dai quali traggono non meno importanti conseguenze, anche rispetto alla Calabria. Essi affermano che il lembo di terreni secondari di S. Fratello, circondato su tre lati da argille eoceniche, è sovrapposto a queste e da riguardare come l'ultimo resto della grande falda di ricoprimento della Sicilia; ma nello stesso tempo poi aggiungono di non esser certi che quella falda si riattacca al lembo di S. Fratello e quindi alla zona delle filladi. Per non incorrere in inesattezze cito qui alcuni periodi di quella Nota: « A l'est des Caronie, nous constatons le « dernier lambeau de recouvrement de S. Fratello reposant sur les argiles « de l'Eocène inferiéur. Immediatement à l'est de cette localité se déve- « loppe le grand régime des phyllades, supposès siluriens, recouverts des « témoins de terrains secondaires épargnès par les trasgressions de l'Eocène « inférieur qui forment d'épais amas de marnes, de grès et de conglomérats.

« Il n'est pas certain que la grande nappe sicilienne se rattache au « lambeau de Fratello et par celui à la zone des phyllades et, en consé- « quence, aux Monts Péloritains; mais un phénomène aussi grandiose se « comprendrait difficilment sans un entraînement du substratum cristallin; « sinon la nappe pourrait alors se continuer en Calabre par la ligne de « contact anormal qui passe près de Castrovillari.

« Une série de phénomènes assez paradossaux nous entraîne a penser que « la nappe sicilienne s'enracinait dans une chaîne cristalline courant au « nord de la Sicile et dont les Monts Peloritains, l'Aspromonte e la Sila « ne représentent que les restes ».

Quali sarebbero, per la regione dei Monti Peloritani, questi fenomeni molto paradossali oltre a quello che, secondo i sopranotati autori, si osserva a S. Fratello? Essi sono, per citare quelli che lo meritano, qualche altro preteso accavallamento dei terreni secondari sull'Eocene medio e delle filladi antiche su questa ultima formazione. È bene rilevare che i sedimenti secondari del Messinese, da Taormina, Forza di Agrò e Savoca a Limina, Roccafiorita, Novara Sicula, Galati di Tortorici, Longi, S. Marco d'Alunzio, S. Agata di Militello e da Malvagna fin presso Galati, riposano in trasgressione sulla così detta « Formazione delle filladi ». Il fatto è generale e chiarissimo. Spesso sono separati dalle filladi da un conglomerato di ciottoli cristallini, a cemento rosso vinaccia, con arenarie dello stesso colore. Questa formazione fu paragonata al *Servino* della Lombardia e attribuita al Trias inferiore e al medio; però le mie ricerche intorno Taormina, Castelmola, Limina e Forza di Agrò dimostrarono (1) l'appartenenza al Lias inferiore non solo di tale conglomerato, ma anche delle dolomie e dei calcari immediatamente sovrapposti. Quindi l'esistenza del Trias nella prov. di Messina deve ritenersi fino ad ora non dimostrata, non appartenendovi tutte le altre masse di dolomia e del sottostante conglomerato rosso dei Monti Peloritani, identiche a quelle di Taormina. Lugeon e Argand pertanto non danno importanza alla costante sovrapposizione dei terreni secondari sulle filladi; ma nelle regioni stesse dove questo fatto è ripetuto ed evidente pescano studiosamente, servendosi della Carta, qualche piccolo o minuscolo lembo di sedimenti mesozoici che spunta attraverso l'Eocene medio (Portella Gazani, M. Mojele, M. Corona a Sud di Galati e dintorni di Roccella Valdemone) per asserire che questi rimasugli di dolomie e calcari stanno su quella serie come lembi di ricoprimento dipendenti dalla pretesa grande falda mesozoica della Sicilia occidentale. Simile affermazione, pei luoghi indicati, non risponde alla verità dei fatti, perchè nè a S. Fratello, nè in nessuna altra delle regioni citate ora, l'Eocene medio s'immerge mai sotto i terreni secondari. Le relazioni tra le argille

(1) Di Stefano G., *Le rocce credute triassiche del territorio di Taormina.* Giorn. d. Soc. di Sc. Nat. ed Ec. di Palermo, XVIII, 1887; Di Stefano G. e Cortese E., *Guida geologica dei dintorni di Taormina.* Boll. d. Soc. geol. ital., X, 1891.

scagliose e i piccoli massicci mesozoici sono quivi simili a quelle da me indicate nella Sicilia occidentale. Del resto, sotto la lunga striscia discontinua di calcari e dolomie del Lias inferiore, la quale per Malvagna e Roccella Valdemone si estende fino al S. di Longi e di Galati di Tortorici, appare spesso la fillade che la sostiene, sia direttamente che con l'intermezzo del conglomerato rosso del quale ho parlato. Solo in qualche raro punto, in cui la denudazione non ha ancora distrutto il mantello eocenico, che nei Monti Peloritani copre i terreni secondari e i cristallini, non si scorgono le filladi sotto le dolomie con calcari; ma in tali punti, nello stesso tempo, non avviene l'immersione dell'Eocene sotto il secondario che circonda. Vedremo qui appresso se veramente ci siano ricoprimenti nella prov. di Messina e in che misura.

Il più importante dei fenomeni paradossali osservati sulla Carta sarebbe, secondo Lugeon e Argand, l'accavallamento delle filladi sull'Eocene medio nella valle di Roccella Valdemone. Ecco le parole con cui questi autori ne mettono in rilievo il significato: « La zone des phyllades qui chevauche « sur l'Eocène moyen, par l'intermediaire d'un coussinet d'argiles scaillieuses « de l'Eocène inférieur, représente l'amorce de la racine de la grande nappe « sicilienne ». Io passo sopra all'asserita sovrapposizione dell'Eocene inferiore sul medio, perchè nè in prov. di Messina, nè nelle altre regioni della Sicilia esiste l'Eocene inferiore; del resto anche il modo di successione dei vari membri del medio, così come per ora è ammesso pei Monti Peloritani, ha un valore del tutto provvisorio. Non è su tale base che possono stabilirsi accavallamenti di una zona eocenica sull'altra, nè molto meno dei grandiosi carreggiamenti. Per quanto diguarda il ricoprimento delle filladi sull'Eocene, esso certamente non esiste là dove i due autori più volte citati lo indicano, cioè presso Roccella Valdemone.

Come prova del cammino delle rocce cristalline del Messinese verso Sud, Lugeon e Argand accennano al possibile accavallamento dei gneiss antichi sulle filladi; ma anche questo argomento è arbitrario. La così detta « Formazioni delle filladi » dei Monti Peloritani è un insieme complesso di scisti argillosi e filladici, associati con scisti cloritici, gneiss verdicci e masse lenticolari di serpentine, amfiboliti, dioriti, porfidi quarziferi, pegmatiti, quarziti, oficalci, calcari cristallini ecc. Questa formazione non rappresenta una zona che circonda l'arco esterno dei Peloritani, sovrapponendosi ai micascisti e ai gneiss, secondo fu creduto da vari autori; ma, come già fu osservato da F. Hoffmann (1) e come io stesso credo di aver dimostrato nel 1904 (2), costituisce una fascia che interseca obliquamente la catena, dal mare Jonio al

(1) Hoffmann F., *Geognostische Beobachtungen*, II. *Uebersicht der geognostischen Verhältnisse von Sicilien* ecc., 1839.

(2) Di Stefano G., *Osservazioni geologiche nella Calabria settentrionale.* Mem. descritt. d. Carta geol. d'Italia, 1904.

Tirreno e sta non al sommo della serie cristallina peloritana, sibbene alla base, egualmente come avviene in Calabria. Il gruppo principale dei micascisti e dei gneiss, associati in modo subordinato con pegmatiti e graniti, sta sul complesso insieme delle filladi; però queste, alla loro parte superiore, alternano con quelli. I gneiss e i micascisti, che formano in gran parte i Monti Peloritani, non stanno dunque sulle filladi per un accavallamento. Un rovesciamento non è ivi probabile; del resto bisognerebbe dimostrare prima con osservazione di fatti locali e non con preconcetti che i gneiss e i micascisti superiori alle filladi sono più antichi di queste, il che non è certo una facile impresa.

Nell'angolo NE. della Sicilia esiste qualche piccolo accavallamento, che non è conosciuto o forse, a ragione, non è tenuto in conto da Lugeon e Argand. La breve massa secondaria del Capo S. Andrea (Taormina) è costituita da strati appartenenti al Lias, al Dogger e al Malm, con un piccolo lembo di Eocene riferibile al Bartoniano (1), trascurando qui i rimasugli del Pliocene e del Quaternario. Essa è ribassata rispetto alla fillade, anzi là dove si attacca alla terra, si mette per poco sotto di questa. A pochi metri di distanza, sulla stesso costa, i sedimenti secondari si sovrappongono alle filladi, come avviene in tutti i Peloritani. È evidente che si tratta di un breve accavallamento per faglia inversa, la quale si continua fino al molto prossimo promontorio di Castelluccio, che è nelle stesse condizioni. La tettonica del Capo S. Andrea è anche complessa (2), per causa di altre fratture che vi si osservano e perchè un lembo di calcare fossilifero del Lias inferiore fu, dai fatti meccanici che produssero il ricoprimento, spinto tra l'Eocene e il sottoposto Titonico (scisti con *Aptychus*), nella parte più interna del Capo. Un altro accavallamento simile, parallelo al primo, si osserva alla base del M. Ziretto e nel vallone Maricà, ma sull'alto del monte si ritrovano i terreni secondari normalmente sulle filladi.

I ricoprimenti notati ora avvengono per troppo piccola estensione; hanno un carattere del tutto locale e non sono carreggiamenti di masse secondarie lontane. Con essi non si può giustificare in alcun modo l'ipotesi dell'origine esotica dell' intera catena cristallina e dei sovrastanti strati mesozoici. Il grande movimento di trasporto avrebbe prodotto ben altri e più estesi fenomeni che i minuscoli ricoprimenti di Taormina. Soprattutto avrebbe dovuto apparire, per grande estensione, sotto la serie cristallina, quel *Flysch* eocenico, che secondo Lugeon e Argand, è il substrato di tutti i monti cristallini. Se i Monti Peloritani rappresentassero la radice di tutti i nostri terreni mesozoici, spinta dall'Algeria-Tunisia o da una terra immediatamente pros-

(1) Checchia-Rispoli G., *Sull'Eocene di Capo S. Andrea presso Taormina.* Rend. d. Acc. d. Lincei, XV, 1906.

(2) Di Stefano G. e Cortese E., *Guida geologica dei dintorni di Taormina.* Boll. d. Soc. geol. ital., vol. X, 1891.

sima fino in Sicilia, i gruppi secondari del Messinese dovrebbero mostrare identità o stretta corrispondenza soprattutto con quelli della pretesa grande falda di carreggiamento della parte occidentale dell'isola e quindi della Tunisia e dell'Algeria; invece tra gli uni e gli altri ci sono notevoli differenze. Così nei Monti Peloritani non si conosce fino ad ora con certezza il Trias, nè lagunare, nè pelagico, il quale invece costituisce le masse più estese e caratteristiche della Sicilia occidentale; il Lias inferiore vi è rappresentato, non dai calcari cristallini così noti nella prov. di Palermo, ma da grandi masse di dolomie con calcari oolitici e pisolitici subordinati e superiori calcari neri con fauna di brachiopodi, mancante nella regione occidentale; non esistono nei Peloritani il Dogger inferiore a cefalopodi, il Titonico coralligeno, i calcari a rudiste e camacee del Cretaceo ecc. Dall'altro canto nonostante l'esistenza del Cenomaniano a *facies africana* sui Monti Peloritani, i terreni secondari della prov. di Messina non mostrano con quelli della Tunisia-Algeria maggiori rapporti che non abbiano con gli stessi quelli della Sicilia occidentale. Pur tenendo conto che la serie secondaria peloritana è ancora incompiutamente conosciuta, le differenze che già si notano non sono davvero trascurabili.

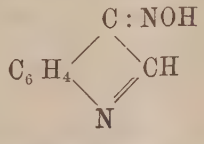
I fatti che si osservano nell'angolo NE. della Sicilia o non giustificano o contraddicono l'ipotesi del carreggiamento della catena cristallina con i sedimenti mesozoici. Del resto essa è stata emessa dai signori Lugeon e Argand perchè ritenuta una conseguenza necessaria e forzata dell'altra sulla grande falda occidentale dell'isola; or essendo dimostrato che questa falda di carreggiamento non esiste, quella ipotesi rimane priva della sua base e non ha ragione di essere. È superfluo aggiungere che diventa anche insostenibile la supposizione del carreggiamento dell'arco cristallino calabrese.

Chimica. — *Ricerche sopra gli indoli.* Nota del Corrispondente A. Angeli e di G. Marchetti [1].

Sopra il nitrosoindolo.

Per completare i nostri studî sull'azione dell'acido nitroso sopra gli indoli, abbiamo estese le nostre esperienze all'indolo stesso.

Operando nel solito modo, con nitrito d'amile ed etilato sodico, si ottiene con tutta facilità e con ottimo rendimento un prodotto al quale (sotto forma di sale) senza dubbio spetta la formola:



(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica farmaceutica del R. Istituto di studî superiori in Firenze.

Per riscaldamento, a 170° incomincia ad intervenire ma non fonde.

I. gr. 0,1914 di sostanza diedero gr. 0,4598 di CO_2 e gr. 0,0761 di H_2O.

II. gr. 0,1255 di sostanza diedero c. c. 20 di azoto a 12° e 760 mm.

In 100 parti:

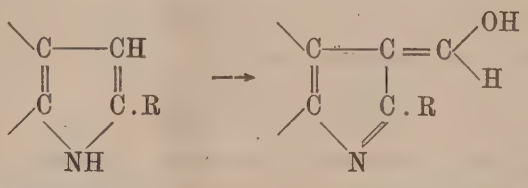
	Trovato		Calcolato
	I	II	
C	65,51	—	65,75
H	4,41	—	4,10
N	—	19,09	19,17

Probabilmente è identico al cosidetto dinitrosoindolo che molti anni addietro Zatti e Ferratini (1) prepararono facendo reagire nitrito sodico sopra la soluzione acetica di indolo.

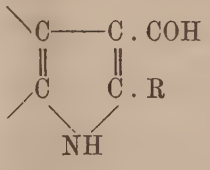
A qual fatto sieno da attribuirsi i pesi molecolari elevati che trovarono i suddetti chimici (determinati per via ebullioscopica in acetone) noi non sappiamo spiegare; per piccole concentrazioni sono di poco superiori alla molecola semplice: per concentrazioni elevate sono maggiori della molecola doppia. Probabilmente ne sono causa la facile alterabilità e la poca solubilità del prodotto; infatti gli autori fanno notare che una parziale decomposizione è inevitabile e che durante il riscaldamento il liquido si colora in rosso.

Azione dell'acido formico sopra gli indoli.

Dopo aver studiato il comportamento dei pirroli e degli indoli rispetto all'acido nitroso (che si può considerare come una aldeide dell'acido nitrico) eseguimmo alcune esperienze con l'acido formico (che a sua volta può venir riguardato come una aldeide dell'acido carbonico). Anche in questo caso, impiegando pure l'acido formico sotto forma di eteri, per analogia si doveva del pari arrivare a prodotti della forma:

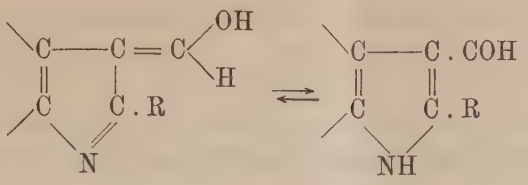


Sebbene appena iniziate, le nostre esperienze confermarono le previsioni ed in tal modo si perviene a prodotti che sono identici a quelli che vengono considerati come *aldeidi*:

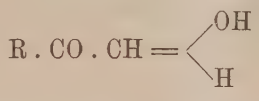


(1) Gazzetta Chimica Italiana XX, 702; XXI (6), 19.

Evidentemente si tratta di un caso di tautomeria:



D'altra parte è noto da lungo tempo che dall'etere formico si ottengono di preferenza composti ossimetilenici. Ciò spiega per qual ragione l'aldeide pirrolica, preparata anni addietro da Bamberger (1) e che nel suo comportamento rassomiglia così poco alle ordinarie aldeidi, non fornisca la reazione che uno di noi ha descritto, vale a dire non reagisca con la biossiammoniaca per formare l'acido idrossammico corrispondente. Come uno di noi ha osservato, anche i composti ossimetilenici della forma:



che si ottengono per azione dell'etere formico sopra i chetoni:

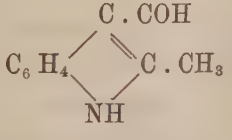
$$R . CO . CH_3$$

e che una volta venivano del pari considerati come aldeidi

$$R . CO . CH_2 . COH$$

non reagiscono con la biossiammoniaca, sebbene sieno in grado di dare ossime, idrazoni ecc.

Ultimamente anche Plancher e Conti (2) hanno trovato che l'aldeide da loro preparata dall'α-metilindolo, seguendo il processo di Reimer e Tiemann:



non reagisce con la biossiammoniaca, mentre d'altra parte reagisce con facilità sulle idrazine e si condensa con l'acido piruvico e naftilammina (Reazione di Döbner caratteristica per le aldeidi). A noi sembra che ormai si può parlare di *vere aldeidi* come si parla di *veri nitroso derivati*.

$$R . COH \qquad\qquad R . NO$$

(1) Berliner Berichte XXXIII, 536.
(2) Questi Rendiconti, Vol. XVI, 1° sem., 130.

Solamente queste sostanze reagiscono con la biossiammoniaca, mentre invece non lo fanno i composti ossimetilenici e le ossime:

$$R . CH = CH (OH) \qquad R . CH = NOH$$

Nel caso delle vere aldeidi, la formazione di ossime (ed idrazoni) avviene per addizione dell'idrossilammina al doppio legame fra carbonio ed ossigeno:

$$R . CH = O + NH_2 (OH) \longrightarrow R . CH\begin{matrix}\diagup NH(OH) \\ \diagdown OH\end{matrix} \longrightarrow R . CH = NOH$$

Nei composti ossimetilenici avverrebbe al doppio legame fra carbonio e carbonio:

$$R.CH=CH(OH)+NH_2(OH) \longrightarrow R.CH_2.CH\begin{matrix}\diagup NH(OH) \\ \diagdown OH\end{matrix} \longrightarrow R.CH_2.CH=NOH$$

Continueremo queste ricerche.

Matematica. — *Sopra le superficie algebriche che hanno le coordinate del punto generico esprimibili con funzioni meromorfe quadruplamente periodiche di due parametri.* Nota di G. Bagnera e M. de Franchis, presentata dal Corrispondente Enriques.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Geografia fisica. — *Teoria elastica delle dislocazioni tectoniche.* Nota di L. De Marchi, presentata dal Corrisp. T. Levi-Civita.

1. Scopo della presente e di una successiva Comunicazione è dimostrare che gli spostamenti elastici, prodotti negli strati terrestri dal continuo trasporto di materiale da zone di degradazione continentale a zone di sedimentazione oceanica, bastano a spiegare le linee generali del rilievo terrestre, e i caratteri fondamentali dei corrugamenti orogenetici. La crosta terrestre è supposta fino a una certa profondità omogenea, isotropa e perfettamente elastica, cosicchè i *coefficienti d'elasticità* si possano considerare come costanti: ciò non è vero, perchè gli strati presentano evidentemente una resistenza molto diversa, e perchè le misure di Nagaoka e Kusakabe hanno dimostrato che la maggior parte delle rocce anche per piccole flessioni e torsioni non obbediscono alla legge di Hooke (1) e alcune anzi presentano una deforma-

(1) Publications of the Earthquake Investigation Committee in Foreign Languages, n.i 4, 14, 17.

zione progressiva sotto una forza costante, comportandosi come sostanze fortemente vischiose, a somiglianza del ghiaccio. Della prima circostanza, che non si può esprimere analiticamente, si terrà conto nello studio dei corrugamenti minori; la seconda non può avere altra conseguenza che di esagerare gli spostamenti e gli scorrimenti relativi delle masse deformate, dando più facile ragione di corrugamenti assai complicati, che sembrano in contraddizione colla rigidità apparente delle rocce. Lo stesso dicasi dell'effetto delle alte temperature profonde che debbono diminuire sensibilmente i coefficienti di elasticità e rendere quindi più plastica la roccia.

Lo studio si fonda sulle classiche ricerche di Cerruti e Boussinesq sulla deformazione dei suoli elastici; io mi son valso della esposizione fattane dal Cesáro nella sua *Introduzione alla teoria matematica della Elasticità* (1). Considero la superficie di un suolo piano soggetto a *pressioni* normali nei punti di sedimentazione, e a *trazioni* pure normali nei punti di degradazione, dai quali cioè è levata una massa di materiale, pressioni e trazioni misurate dal peso della massa depositata o levata, e studio gli spostamenti prodotti da queste forze alla superficie e in profondità. Mi limito al caso di forze normali distribuite lungo striscie sottili e parallele, dal quale, come vedremo, si possono indurre risultati più generali rispondenti a condizioni naturali.

2. Cominciamo dal caso più semplice: di una pressione esercitata lungo una striscia abbastanza lunga da potersi ammettere, per gli effetti prodotti a grande distanza dagli estremi, come infinita.

Dalle equazioni generali (2) si ricava che le componenti dello spostamento secondo l'asse delle z dirette verticalmente verso il basso, e secondo l'asse delle x, situato sulla superficie normalmente alla striscia sollecitata e quando l'origine sia in un punto mediano di questa striscia, sono

$$(1)\qquad \begin{cases} w = \dfrac{p\mathrm{A}}{2\pi\mathrm{B}(\mathrm{A}-\mathrm{B})}\log\dfrac{1}{\varrho} + \dfrac{pz^2}{2\pi\mathrm{B}}\dfrac{1}{\varrho^2} + w_0 \\ u = -\dfrac{p}{2\pi(\mathrm{A}-\mathrm{B})}\operatorname{arctang}\dfrac{x}{z} + \dfrac{pxz}{2\pi\mathrm{B}}\dfrac{1}{\varrho^2} + u_0 \end{cases}$$

dove

$$p = \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} p_x\, dx$$

(1) Torino, Bocca, 1894, cap. XIV, pag. 115 seg.

(2) Cesáro, loc. cit., pp. 125-126. Nelle equazioni (9) e (10) $\mathrm{L}, \mathrm{M}, \mathfrak{L}, \mathfrak{M}$ sono nulle, $\mathrm{N} = \int_y p\log(z+r)\,dy$, $\mathfrak{N} = \int_y p(z\log(z+r)-r)\,dy$. Si calcolano questi integrali per un segmento finito di lunghezza $2h$ e poi si passa al limite determinando opportunamente la costante. Le formule (1) si possono dedurre anche per integrazione delle formole che esprimono lo spostamento per il caso di una pressione ridotta a un punto (Cesáro, pag. 127). Il calcolo delle (1) fu eseguito dal prof. Levi Civita, che vivamente ringrazio.

essendo p_x la pressione per unità di lunghezza della striscia in un punto qualunque x della sua sezione normale, di larghezza piccolissima 2ε.

ϱ è il raggio vettore, $\sqrt{x^2+z^2}$, del punto generico nel piano x, z.

u_0 w_0 sono due costanti.

A, B sono le due costanti di isotropia. Se con E indichiamo il modulo di Young, e con μ il coefficiente di Poisson, queste costanti sono definite da

$$A = \frac{(1-\mu)E}{(1+\mu)(1-2\mu)} \qquad B = \frac{E}{2(1+\mu)}.$$

Per determinare le costanti u_0 w_0 dobbiamo ricordare che oltre le condizioni dell'equilibrio elastico debbono essere soddisfatte quelle dell'equilibrio rigido. Queste condizioni non sono verificate nel caso di una pressione esercitata su una retta infinita, se non si ammette che altre forze contrarie operino in altri punti del piano, forze che, se non appajono operanti al finito, dovremo supporre operanti all'infinito. Il supposto più semplice nel caso nostro è di ammettere due trazioni, ciascuna di grandezza $\frac{1}{2}p$, applicate alle due rette all'infinito, dal lato positivo e dal lato negativo, con che le risultanti delle forze e delle coppie sono nulle. Le u_0 w_0 debbono rappresentare le componenti dello spostamento elastico indotto da queste due forze.

Per determinarle consideriamo il caso, che ha pure un significato concreto, che le trazioni siano esercitate su due rette al finito, parallele alla striscia e di ascisse $+c$ e $-c$. Indicando con ϱ_1 ϱ_2 le distanze di un punto nel piano xz dalle due rette stesse, cioè

$$\varrho_1 = \sqrt{z^2+(x-c)^2}, \quad \varrho_2 = \sqrt{z^2+(x+c)^2},$$

e tenendo conto che lo spostamento totale è la somma degli spostamenti parziali rispondenti alle singole forze sarà

$$(2)\quad \begin{cases} w = \dfrac{pA}{2\pi B(A-B)}\left[\log\dfrac{\sqrt{\varrho_1\varrho_2}}{\varrho}\right] + \dfrac{pz^2}{2\pi B}\left[\dfrac{1}{\varrho^2} - \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{1}{\varrho_1^2}+\dfrac{1}{\varrho_2^2}\right)\right] + W \\ u = -\dfrac{p}{2\pi(A-B)}\left[\operatorname{arctang}\dfrac{x}{z} - \dfrac{1}{2}\left(\operatorname{arctg.}\dfrac{x-c}{z} + \operatorname{arct.}\dfrac{x+c}{z}\right)\right] + \\ \qquad + \dfrac{pz}{2\pi B}\left[\dfrac{x}{\varrho^2} - \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{x-c}{\varrho_1^2}+\dfrac{x+c}{\varrho_2^2}\right)\right] + U. \end{cases}$$

dove U, W sono due costanti. Se vogliamo che w rimanga finita anche col crescere indefinitamente di c, basterà porre

$$W = -\frac{pA}{2\pi B(A-B)}\log c$$

poichè, col crescere indefinitamente di c, $\frac{1}{\varrho_1^2}$ e $\frac{1}{\varrho_2^2}$ tendono a 0 e $\log\sqrt{\varrho_1\varrho_2}$

tende a $\log c$. Si ha quindi nel caso di tre rette al finito sollecitate nel modo indicato

$$(3) \qquad w = \frac{p\mathrm{A}}{2\pi\mathrm{B}(\mathrm{A}-\mathrm{B})}\left[\log\frac{\sqrt{\varrho_1\varrho_2}}{c\varrho}\right] + \frac{pz^2}{2\pi\mathrm{B}}\left[\frac{1}{\varrho^2} - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\varrho_1^2}+\frac{1}{\varrho_2^2}\right)\right]$$

e nel caso di una sola retta al finito (ϱ_1 ϱ_2 e c tendenti all'infinito)

$$(4) \qquad w = \frac{p\mathrm{A}}{2\pi\mathrm{B}(\mathrm{A}-\mathrm{B})}\log\frac{1}{\varrho} + \frac{pz^2}{2\pi\mathrm{B}}\frac{1}{\varrho^2}$$

cioè la w_0 è nulla.

Per c tendente all'infinito

$$\lim \operatorname{arct}\frac{x-c}{z} = -\frac{\pi}{2};\quad \lim \operatorname{arct}\frac{x+c}{z} = \frac{\pi}{2};\quad \lim\left(\frac{x-c}{\varrho_1^2}+\frac{x+c}{\varrho_2^2}\right) = 0.$$

Inoltre per la simmetria del sistema è evidente che sull'asse delle z dev'essere $u = 0$; perciò dev'essere $\mathrm{U} = 0$ e quindi anche $u_0 = 0$. Si ha quindi

$$(5) \qquad u = -\frac{p}{2\pi(\mathrm{A}-\mathrm{B})}\operatorname{arct}\frac{x}{z} + \frac{pxz}{2\pi\mathrm{B}}\frac{1}{\varrho^2}.$$

Dal caso di tre rette si può passare per limite anche a quello di due sole rette sollecitate da pressioni eguali e contrarie. Immaginiamo infatti che una delle rette (p. es. la $x = -c$) si allontani, e nello stesso tempo diminuisca la pressione o trazione su di essa, mentre aumenta di altrettanto la pressione sulla retta $x = +c$, cosicchè sia sempre $p_1 + p_2 = p$, e che la legge secondo la quale la retta si allontana sia tale che in ogni posizione sia verificata la relazione $p_1 c = p_2 c_1$. Allora le condizioni dell'equilibrio rigido sono sempre soddisfatte e in ogni posizione si avranno, invece delle (2), le

$$w = \frac{\mathrm{A}}{2\pi\mathrm{B}(\mathrm{A}-\mathrm{A})}\left[p\log\frac{1}{\varrho} - (p-p_1)\log\frac{1}{\varrho_1} - p_1\log\frac{1}{\varrho_2}\right] + \\ + \frac{z^2}{2\pi\mathrm{B}}\left[\frac{p}{\varrho^2} - \frac{p-p_1}{\varrho_1^2} - \frac{p_1}{\varrho_2^2}\right] + \mathrm{W}$$

$$u = -\frac{1}{2\pi(\mathrm{A}-\mathrm{B})}\left[p\operatorname{arct}\frac{x}{z} - (p-p_1)\operatorname{arct}\frac{x-c}{z} - p_1\operatorname{arct}\frac{x+c_1}{z}\right] + \\ + \frac{z}{2\pi\mathrm{B}}\left[\frac{px}{\varrho^2} - \frac{(p-p_1)(x-c)}{\varrho_1^2} - \frac{p_1(x+c_1)}{\varrho_2^2}\right] + \mathrm{U}.$$

Per c_1 tendente all'infinito p_1 tende a 0 come $\frac{1}{c_1}$, cioè più rapidamente di quello che tenda all'infinito $\log\frac{1}{\varrho_2}$ che per c_1 grandissimo è eguale a

$\log \frac{1}{c_1}$; l'altro termine contenente p_1 nella w tende rapidamente a 0. Perchè w si mantenga finita anche per c molto grande basta porre

$$W = -\frac{pA}{2\pi B(A-B)} \log c.$$

Analogamente nella formola per u i termini in p_1 tendono a 0. Inoltre per ragioni di simmetria sulla retta mediana $x = \frac{c}{2}$ la u dev'essere la somma di due spostamenti eguali, dovuta a forze eguali e contrarie situate a eguale distanza su lati opposti; perchè ciò sia dev'essere $U = 0$. Abbiamo quindi per il caso di due strisce parallele, situate alla distanza c, e sollecitate da forze eguali e contrarie,

$$(5') \quad \begin{cases} w = \frac{pB}{2\pi B(A-B)} \log \frac{\varrho_1}{c\varrho} - \frac{pz^2}{2\pi B}\left[\frac{1}{\varrho_2} - \frac{1}{\varrho_1^2}\right] \\ u = -\frac{p}{2\pi(A-B)}\left[\operatorname{arct}\frac{x}{z} - \operatorname{arct}\frac{x-c}{z}\right] + \frac{pz}{2\pi B}\left[\frac{x}{\varrho^2} - \frac{x-c}{\varrho_1^2}\right]. \end{cases}$$

Si comprende come la supposizione di un numero qualunque di striscie di sollecitazione, in cui le pressioni e le distanze relative soddisfacciano alle condizioni dell'equilibrio rigido, debba condurre a formole eguali, con un corrispondente numero di termini.

3. Dalle formole per gli spostamenti si passa facilmente a quelle per la dilatazione e per le componenti della tensione. Per il caso di una sola retta, indicando con θ la dilatazione e con $t_{11}\, t_{33}\, t_{13}$ le componenti dalla tensione nel piano xz, è

$$(6) \qquad \theta = -\frac{pz}{\pi(A-B)} \frac{1}{\varrho^2}$$

$$(7) \quad \begin{cases} t_{11} = -(A-2B)\,\theta - 2B\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{2px^2z}{\pi\varrho^4} \\ t_{33} = -(A-2B)\,\theta - 2B\frac{\partial w}{\partial z} = \frac{2pz^3}{\pi\varrho^4} \\ t_{13} = -B\left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}\right) = \frac{2pxz^2}{\pi\varrho^4}. \end{cases}$$

Le (7) dicono che in questo caso, e quindi anche nel caso di un numero qualunque di rette sollecitate, in cui si avrebbe un corrispondente numero di termini analoghi, le tensioni sono indipendenti dalle proprietà elastiche del corpo, e che quindi si trasmettono in una massa eterogenea

come in una massa omogenea, cioè senza discontinuità sulle superficie di contatto di materiali diversi (1).

Sulla superficie, in tutti i punti dell'asse delle x fuori della striscia sollecitante, è $t_{11} = t_{33} = t_{13} = 0$. Per calcolare il valore che assumono le tre tensioni nell'intorno della striscia sollecitante basta calcolare il valore totale della tensione stessa su una retta indefinita parallela all'asse delle x. Indicando con ω l'angolo che il raggio vettore di un punto qualsiasi della retta fa coll'asse delle z, queste tensioni totali sono rispettivamente

$$\frac{2p}{\pi}\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \operatorname{sen}^2\omega\, d\omega = p \quad , \quad \frac{2p}{\pi}\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \cos^2\omega\, d\omega = p \quad , \quad \frac{2p}{\pi}\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \operatorname{sen}\omega\cos\omega\, d\omega = 0 .$$

Questi valori sono indipendenti dalla posizione della retta, e valgono in particolare per $z = 0$, e poichè $t_{11}\, t_{33}$ sono nulle in tutti i punti dell'asse delle x fuori dalla striscia, dovrà essere, per $z = 0$,

$$\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} t_{11}\, dx = p \qquad \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} t_{33}\, dx = p \qquad t_{13} = 0 .$$

Nell'immediato intorno della striscia la pressione esterna suscita una tensione eguale in tutte le direzioni nel piano xz. Le condizioni alla superficie sono quindi soddisfatte. È facile verificare che lo stesso si verificherebbe anche nel caso generale.

Nel caso di una sola retta le componenti della tensione non possono annullarsi che alla superficie; ma già nel caso di due abbiamo una distribuzione di tensioni assai più complessa. Allora abbiamo

$$t_{11} = \frac{2pz}{\pi}\left(\frac{x^2}{\varrho^2} - \frac{(x-1)^2}{\varrho_1^2}\right) = \frac{4p}{\pi\varrho^4\varrho_1^4}\, z\,(x-\tfrac{1}{2})\,(z^2 - x^2 + x)\,(z^2 + x^2 - x)$$

dove si è posto $c = 1$. La t_{11} si annulla quindi: 1° sull'asse delle x; 2° sulla mediana $x = \frac{1}{2}$; 3° nei due rami dell'iperbole equilatera $z^2 - x^2 + x = 0$ avente il centro nel punto $x = \frac{1}{2}$ sull'asse delle z e i vertici nei due punti sollecitati; 4° nel semicerchio costrutto sul segmento dell'asse delle x fra i punti stessi.

Poichè per $x < \frac{1}{2}$ e z piccolissimo $t_{11} > 0$, e poichè questi rami di curva $t_{11} = 0$ dividono le regioni ove la t_{11} è positiva da quelle dove è negativa, le tensioni sono distribuite come nella figura 1. In vicinanza della superficie, entro il semicerchio fra le zone di sollecitazione, la roccia è compressa, come pure lungo i due rami d'iperbola; mentre lungo la mediana negli strati profondi e lungo la semicirconferenza la roccia è stirata da ten-

(1) Vedi anche Boussinesq, *Applications des potentiels à l'étude de l'équilibre et du mouvement des solides élastiques*, pp. 75, 106.

sioni opposte. Lungo queste linee sono quindi più facili le fratture.

La

$$t_{33} = \frac{2pz^3}{\pi}\left(\frac{1}{\varrho^4} - \frac{1}{\varrho_1^4}\right)$$

si annulla per $z = 0$ e per $\varrho = \varrho_1$ ossia alla superficie (tranne nei punti di sollecitazione) e lungo la mediana. Per $\varrho < \varrho_1$ cioè dalla parte dove $p > 0$

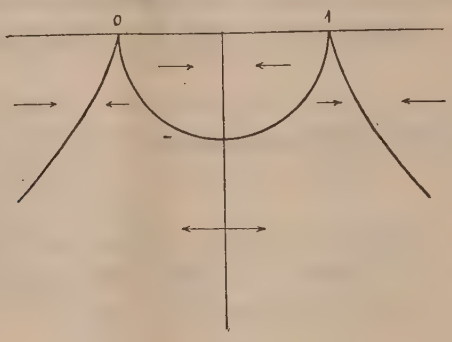


Fig. 1.

la t_{33} è positiva; dalla parte opposta è negativa. Lungo la mediana saranno quindi più facili le fratture con salto.

La

$$t_{13} = \frac{2pz^2}{\pi}\left(\frac{x}{\varrho^4} - \frac{x-1}{\varrho_1^4}\right)$$

si annulla sull'asse delle $x\,(z = 0)$ e sulla curva del 4° ordine

$$z^4 + x(1-x)\{2z^2 + 3x^2 - 3x + 1\} = 0$$

che passa per i punti sollecitati, e non ha altri punti nella zona compresa fra le verticali dei due punti stessi. Essendo l'equazione simmetrica rispetto ad x ed $x - 1$ la curva è pure simmetrica rispetto a questa zona mediana, e si spezza quindi in due rami che, staccandosi dai punti sollecitati, si allontanano dalla zona stessa, e dividono il piano in tre regioni; nella mediana $t_{13} > 0$, nelle esterne $t_{13} < 0$.

Quanto alla loro grandezza, si deve ritenere che queste tensioni conservano fino a grande profondità un valore che è una frazione non molto piccola, e talora è anche un multiplo, della p. Così p. es. per $x = 0$ e $z = \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 1$ sono rispettivamente

$$t_{11} = -\frac{1}{7}p \qquad -\frac{1}{5}p \qquad -\frac{1}{6}p \qquad \text{circa}$$

$$t_{33} = \frac{8}{3}p \qquad \frac{4}{3}p \qquad \frac{1}{2}p \qquad \text{»}$$

$$t_{13} = \frac{1}{28}p \qquad \frac{1}{10}p \qquad \frac{1}{8}p \qquad \text{»}$$

Se p. es. $p = 500$ atm., equivalente al peso di 1000 m. di sedimento sotto 3000 m. d'acqua, e se la distanza c fra le due zone sollecitate è di 200 chilometri, a 50 chil. di profondità sotto la zona compressa si ha $t_{11} = 71$ atm. cioè circa 710000 kg/mq e $t_{33} = 1333$ atm. ossia circa 13 milioni di kg/mq.

4. Calcoliamo ora la direzione e la grandezza degli spostamenti e la dilatazione totale nel caso di una e di due rette sollecitate.

1° Caso. In base alla (4) la w si annulla lungo la linea

$$\frac{A}{A-B}\log\frac{1}{\varrho}+\frac{z^2}{\varrho^2}=0$$

che taglia l'asse delle x nei punti $x = \pm 1$ e l'asse delle z nel punto $z = e^{\frac{A-B}{A}}$, e che è tutta al finito. Essa divide la regione, attorno all'origine, dove lo spostamento verticale è positivo, cioè nella direzione della forza sollecitatrice, dalla regione circostante in cui lo spostamento è negativo.

Analogamente la u si annulla lungo la linea

$$\frac{1}{A-B}\omega-\frac{1}{2B}\operatorname{sen} 2\omega=0$$

dove $\omega = \operatorname{arct}\frac{x}{z}$ è l'angolo formato dal raggio vettore del punto coll'asse delle z. Questa curva non è altro che il sistema delle due rette uscenti dall'origine e inclinato dall'angolo $\pm\omega$ sull'asse delle z, angolo che quando sia $A = 4B$ ($\mu = \frac{1}{3}$) è di 65°.17′. Nell'angolo 2ω chiuso da queste rette il moto è divergente dall'asse delle z; fuori di quest'angolo, cioè in vicinanza del suolo, il moto è convergente. Si dimostra poi facilmente che

$$\int u\,ds = -\varrho_0\frac{p(A-4B)}{3\pi B(A-B)}$$

quando l'integrale sia esteso a una semicirconferenza di raggio ϱ_0 qualsiasi col centro nell'origine e col diametro sull'asse delle x. Ne deriva che $\int u\,ds = 0$ quando $A = 4B$. In questo caso affluisce tanta materia verso l'asse pel moto convergente quanta ne effluisce pel moto divergente e la variazione di massa entro il semicerchio dipende solo dal moto verticale.

Questa variazione di massa è proporzionale alla dilatazione totale, ossia per la (6) a

$$\int\theta\,dS=\frac{-p}{\pi(A-B)}\int\frac{z}{\varrho^2}\,dS=$$

$$=\frac{p}{\pi(A-C)}\int\frac{\partial}{\partial z}\log\frac{1}{\varrho}\,dS=-\frac{p}{\pi(A-B)}\int\log\frac{1}{\varrho}\cos(nz)\,ds$$

dove l'ultimo integrale è esteso a tutto il contorno del semicerchio, formato dal diametro e dalla semicirconferenza, e dove (nz) è l'angolo della normale a questo contorno verso l'interno. Lungo il diametro è

$$\cos(nx) = 1 \qquad \log\frac{1}{\varrho} = \frac{2\pi B(A-B)}{pA}\,w$$

e, se poniamo che la circonferenza sia di raggio 1, che abbraccia tutta la cavità superficiale, su di essa è $\log\frac{1}{\varrho} = 0$. Rimane quindi

$$\int \theta ds = -\frac{2B}{A}\int w dx .$$

Si ha quindi nel cerchio indicato una *condensazione* totale, misurata dalla frazione $\frac{2B}{A}$ della cavità superficiale. Quando $A = 4B$, questa condensazione compensa per la metà del suo valore il difetto di massa rappresentato dalla cavità superficiale. Se questa è colmata d'acqua, la cui densità è circa $^1/_2$ della densità delle rocce superficiali, il compenso sarà completo, cioè *la cavità prodotta sulla superficie non avrà effetto sensibile sulla gravità, cosicchè la superficie di livello rimarrà piana.* Se la cavità è colmata d'alluvioni, o se $A < 4B$, si avrà una correzione in eccesso al difetto di massa rappresentato dalla gravità, cioè un'*anomalia positiva.* Ciò risponde a un fatto ben noto in Geodesia.

2° Caso. Le (5), dove si ponga $c = 1$, ci dicono che sulla mediana $(x = \frac{1}{2})$ sono $w = 0$, $t_{11} = t_{33} = 0$ e $u = 2u^0$, $t_{13} = 2t^0_{13}$, dove u^0 , t^0_{13} indicano i valori di u e t_{13} nel 1° caso. La w si annulla, oltre che sulla mediana, sulla curva

$$\frac{A}{A-B}\log\frac{\varrho_1}{\varrho} + \frac{z^2}{B}\left(\frac{1}{\varrho^2} - \frac{1}{\varrho_1^2}\right) = 0$$

la quale è tutta esterna alla zona compresa fra le verticali dei punti 0 e 1, perchè per valori di x compresi fra questi due estremi, i termini del primo membro sono ambedue positivi o ambedue negativi. La curva si spezza in due rami simmetrici rispetto alla zona stessa, e che non tagliano l'asse delle x se non all'infinito; sull'asse delle x non vi è quindi altro punto di spostamento verticale nullo oltre $x = \frac{1}{2}$.

Se calcoliamo la dilatazione totale per tutta la porzione di piano limitata dall'asse delle x e dalla mediana da una parte o dall'altra, abbiamo, come nel § precedente,

$$\int \theta ds = -\frac{2B}{A}\int w dx$$

e si può quindi ripetere la conclusione *che esiste un compenso, almeno parziale* (ma che può essere completato da condizioni superficiali), *fra il difetto esterno di massa da un lato, e l'eccesso dall'altro lato della mediana, con una corrispondente condensazione o dilatazione profonda.*

La u si annulla sulla superficie in tutti i punti esterni alla zona compresa fra le rette sollecitate; nella zona stessa è costante ed eguale a $-\frac{A}{2(A-B)}$, si ha cioè *uno scorrimento traslatorio dalla retta soggetta a pressione verso la retta soggetta a trazione.*

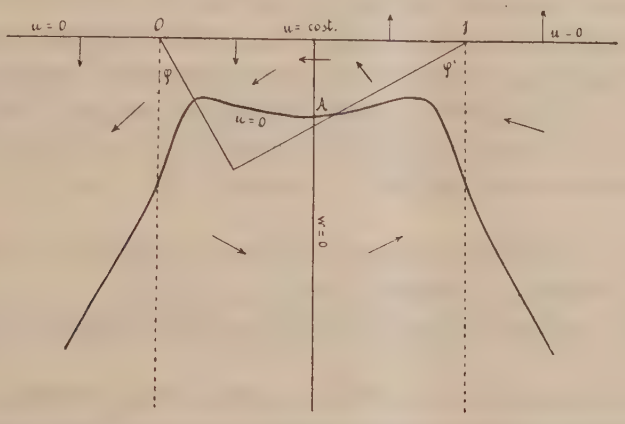


Fig. 2.

La u si annulla anche su una curva che si estende in profondità senza toccare l'asse delle x e che, costrutta per punti, si presenta come nella (figura 2). Essa interseca l'asse mediano nel punto A, dove anche $w = 0$. *Questo punto è quindi un centro attorno al quale la massa ruota.*

La u è positiva cioè da 0 a 1, nello spazio profondo chiuso da questa curva, negativa in tutto lo spazio esterno, compresa la zona presso la superficie. La w è positiva, cioè verso il basso, nella zona verso il punto 0, negativa, cioè verso l'alto, nella zona verso il punto 1: il senso della rotazione attorno al punto A è quindi quello indicato dalle frecce nella figura.

5. Le formole (5) si prestano facilmente al calcolo numerico. Ponendo per A e B i loro valori in termini di E e μ, e ponendo $\mu = \frac{1}{3}$ esse si riducono alla forma

$$810\,\frac{E}{p}\,u = \left[\frac{540}{\pi}\,\text{sen}\,2\varphi - 2\varphi\right] + \left[\frac{540}{\pi}\,\text{sen}\,2\varphi' - 2\varphi'\right]$$

$$810\,\frac{E}{p}\,w = \frac{540}{\pi}\,(6\log\cos\varphi + \cos 2\varphi) - \frac{540}{\pi}\,(6\log\cos\varphi' + \cos 2\varphi')$$

dove l'angolo φ è l'angolo ω espresso in gradi, e dove si è passato dai loga-

ritmi naturali ai tavolari. Ponendo $E = 9000$ kg/mmq e $p = 7.3$ kg/mmq, ossia circa 700 atmosfere, il coefficiente di u e w è eguale a 10^6. Se poniamo inoltre la distanza fra i punti 0 e 1 di 1000 km $= 10^6$ m, e assumiamo per unità di lunghezza il metro, il coefficiente stesso diventa eguale a 1. Basta quindi calcolare i valori dei binomi $\frac{540}{\pi} \operatorname{sen} 2\varphi - 2\varphi$, e $\frac{540}{\pi}$ $(6 \log \cos \varphi + \cos 2\varphi)$ per valori diversi di φ per ottenere poi, per semplice somma o sottrazione, i valori di u e v per ogni coppia di valori di φ, φ', cioè per ogni punto.

Da questo calcolo, da me eseguito per valori di φ di 5°, in 5° si ricavano le seguenti conclusioni nel caso di un gran trasporto progressivo di materia da una zona degradante a una zona alluvionante, lontane 1000 km., trasporto per cui la pressione sulla seconda sia portata a 700 atmosfere (sedimento della potenza di 3500 m. e di densità 2, non tenendo conto del peso dell'acqua sovrincombente):

a) Lo sprofondamento finale nella zona aggravata e il sollevamento nella zona allegerita si avvicina a 1500 m.

b) Lo scorrimento superficiale nella regione compresa fra le due zone è di 300 m.

c) Lo spostamento orizzontale, che negli strati superiori è negativo, cioè nella direzione dalla zona che si eleva a quella che si sprofonda, e si conserva tale anche oltre queste due zone, è massimo, in ogni piano orizzontale, sulla intersezione di questo col piano mediano, ma presenta altri due massimi minori oltre le due zone sollecitate, in vicinanza di queste, l'una alquanto più al largo sotto la cavità, l'altra alquanto più internamente della sovraelevazione nel continente.

d) Nella regione fra le due zone questo spostamento orizzontale diminuisce colla profondità essendo massimo alla superficie; nelle due regioni esterne cresce colla profondità, essendo nullo alla superficie.

e) Lo spostamento verticale è in generale molto più accentuato dell'orizzontale, cosicchè uno strato inizialmente orizzontale tende a raddrizzarsi nella zona fra le rette sollecitanti, e poichè gli spostamenti verticali, positivo e negativo, sono massimi nei piani verticali di queste rette, avremo sotto la retta premuta una deformazione a sinclinale, e sotto la retta alleggerita un sollevamento ad anticlinale. Oltre la sinclinale lo spostamento verticale va diminuendo molto lentamente, cosicchè lo strato si sprofonda mantenendosi quasi parallelo a sè stesso; e lo stesso dicasi dello strato che si solleva al di là dell'anticlinale. Questo è vero in particolare della superficie, che si sprofonda oltre la sinclinale, e si eleva oltre l'alticlinale, mantenendosi piana e inclinandosi solo leggermente verso la sinclinale da un lato e dall'anticlinale verso l'esterno dall'altro.

f) Il centro di rotazione è alla profondità $z = \frac{1}{2} \cot 65°17 = 0{,}23$, che per la distanza di 1000 km. fra le due zone corrisponderebbe a 230 km.

Vedremo in altra comunicazione come da questo caso schematico si possa passare per semplice induzione a quello più generale di una regolare distribuzione di pressioni e trazioni fra due zone, e come il processo di deformazione così studiato possa dar ragione della formazione delle grandi geosinclinali e geoanticlinali, nonchè dei più caratteristici atteggiamenti dei corrugamenti minori.

Petrografia. — *Le rocce vulcaniche del territorio di Sassari e di Porto Torres* (*Sardegna*). Nota preliminare di Federico Millosevich, presentata dal Socio G. Strüver.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sull'ossidazione dei composti cerosi a cerici* (1). Nota di G. A. Barbieri, presentata dal Socio G. Ciamician.

Lo studio delle condizioni nelle quali i composti cerosi possono venir ossidati a cerici presenta notevole interesse specialmente dal punto di vista sistematico giacchè la principale obbiezione (2) mossa contro la posizione attribuita da Mendeleeff al Cerio nel sistema periodico, si fonda sull'instabilità della forma CeX_4. Mendeleeff pose il Cerio nella prima metà del quarto gruppo tra il Zirconio e il Torio, elementi che hanno una sola forma di combinazione, la tetravalente. Il Cerio invece possiede una forma tetravalente instabile e una forma stabile trivalente. Anche Piccini (3) ammette che riguardo alla stabilità della forma superiore il Cerio non segna bene la transizione fra Zirconio e Torio.

A mio parere devesi però tener presente che il Cerio non occupa nella serie ottava un posto perfettamente analogo a quello occupato dal Zirconio nella sesta serie: il Zirconio ha per elementi vicini eterologhi l'Yttrio trivalente e il Niobio pentavalente: il Cerio invece si trova tra il Lantanio trivalente e il gruppo degli elementi delle terre rare tutti trivalenti. Inoltre non è esatto affermare in modo assoluto che i composti cerici sono instabili e che sono stabili i composti cerosi. Ciò che è veramente instabile è il jone cerico $Ce^{\cdots}$

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale della L. Università di Ferrara.

(2) H. Biltz, Ber. *35*, 566 (1902).

(3) Nuova Enciclopedia di Chimica di I. Guareschi, vol. I, pag. 354.

che facilmente passa a jone ceroso $Ce^{\cdots}$ (1). Le esperienze descritte in questa Nota, tendono appunto a dimostrare che in ambiente alcalino, in cui joni cerici non possono esistere, i composti cerici sono stabili e i composti cerosi possono agire come riducenti; e che d'altra parte in ambiente acido, quando siano presenti condizioni che diminuiscano la concentrazione dei ioni cerici, si può eseguire l'ossidazione dei sali cerosi con semplice acido nitrico senza aggiunta di speciali ossidanti.

Azione riducente di alcuni composti cerosi in ambiente alcalino.

È noto che l'idrato ceroso si ossida spontaneamente all'aria trasformandosi lentamente in idrato cerico. Io ho osservato ch'esso può agire come riducente sull'ossido rameico e sull'ossido mercurico. L'ossido rameico passa ad ossido rameoso e l'ossido mercurico a ossido mercuroso seconde le equazioni:

$$2CuO + Ce_2O_3 = Cu_2O + 2CeO_2$$
$$2HgO + Ce_2O_3 = Hg_2O + 2CeO_2$$

Le esperienze vennero eseguite impiegando una soluzione di cloruro ceroso contenente gr. 3 di $CeCl_3$ in 100 cc., una di cloruro rameico contenente gr. 1 di $CuCl_2$ in 100 cc., e una di sublimato contenente gr. 2 di $HgCl_2$ in 100 cc.

Da una miscela a volumi eguali della soluzione cerosa e della soluzione rameica si ottenne per aggiunta di soda caustica a caldo un precipitato rosso chiaro nel quale tutto il rame era contenuto allo stato di ossidulo e il cerio quasi completamente in forma di idrato cerico.

Da una miscela a volumi eguali della soluzione cerosa e della soluzione mercurica si ebbe con soda caustica a caldo un precipitato grigio contenente il mercurio allo stato di ossidulo.

Per le ricerche di A. Job (2) è noto che il carbonato ceroso sciolto in una soluzione concentrata di carbonato potassico assorbe ossigeno dall'aria dando origine a seconda delle condizioni, a carbonato cerico o a un perossido. Se il carbonato ceroso viene sciolto in una soluzione di bicarbonato di potassio si ha un liquido che non assorbe ossigeno dall'aria. Tuttavia io ho osservato che esso può agire come riducente sul cloruro aurico sciolto pure in una soluzione di $KHCO_3$. Mescolando a freddo le soluzioni alcaline cerosa e aurica si forma tosto un precipitato violetto di ossidulo d'oro. Se si impiega sufficiente quantità di cerio, tutto l'oro viene precipitato e resta un liquido giallo che tiene sciolto del carbonato cerico.

(1) Abegg Handbuch. d. anorg. Ch. III, 195.
(2) Ann. ch. phys. [7], XX, 205, (1900).

Un altro composto di Cerio che si può mantenere in soluzione in ambiente alcalino e che si presta perciò a dimostrare l'azione riducente dei sali cerosi è il tartrato di cerio di cui è nota la solubilità nelle soluzioni concentrate di tartrati alcalini. Io ho osservato che, aggiungendo soda caustica ad una soluzione di tartrato ceroso in sale di Seignette non solo non si ha precipitato di idrato ceroso, ma il liquido diventa giallo poi bruno assorbendo ossigeno dall'aria. Se si fa avvenire la reazione in presenza di tartrato rameico, o, in altre parole se si aggiunge un sale ceroso al reattivo Fehling si osserva verso i 90° riduzione del sale rameico e precipitazione di ossidulo rameoso. Il Cerio resta in soluzione come tartrato cerico.

Da queste esperienze si può concludere che i sali cerosi, per l'azione riducente che manifestano in ambiente alcalino, si staccano nettamente dai sali di tutte le altre terre rare e si avvicinano piuttosto ai sali manganosi.

Ossidazione di sali cerosi con acido nitrico.

Gli ossidanti che vennero finora impiegati per trasformare i sali cerosi in sali cerici in ambiente acido sono: permanganato potassico (1), biossido di piombo e acido nitrico (2), tetrossido di bismuto e acido nitrico (3), persolfato di ammonio (4), ossigeno anodico (5). Non mi risulta che sia stato già osservato che anche l'acido nitrico solo possa ossidare i sali cerosi a cerici. Anzi P. Schottländer (6) a proposito della trasformazione degli ossalati delle terre rare in nitrati scrive: Die bei 100° getrockneten Erdoxalate lösen sich sehr leicht beim Digeriren mit überschussigen Salpetersäure von 1,40 spec. Gewicht in der Wärme unter Entwickelung von Untersälpetersauredämpfen zu Nitraten, *wobei jedoch das Cer nur Oxydulsalz liefert.* Fu appunto eseguendo la trasformazione dell'ossalato di Cerio in nitrato che ebbi occasione di osservare che, dopo cessato lo sviluppo di vapori nitrosi cioè dopo che tutto l'acido ossalico era stato distrutto, la soluzione fortemente nitrica del nitrato di cerio assumeva una tinta giallo pallida che, continuando nel riscaldamento, diventava aranciata e poi rossa. Questa colorazione scompariva tosto per aggiunta di qualche goccia di una soluzione di acqua ossigenata. Essa era dunque da attribuirsi alla presenza in soluzione d'un po' di sale cerico. Per studiare quantitativamente il fenomeno si riscaldarono a fiamma diretta e per tempi diversi delle soluzioni titolate di nitrato ceroso in acido nitrico di densità 1,40 poi si dosò in esse con acqua ossigenata, secondo il

(1) Winkler J. pr. Ch. 95 410 (1865).
(2) W. Gibbs. Sill. Amer. I, (2) 37 354 (1864).
(3) Wagner e Muller, Ber. 36 282 (1903).
(4) V. Knorre, Z. f. angew. Ch. 1897, 685 = 717.
(5) Kolle Inaug. Diss. Zürich. 1898.
(6) Ber. 25 378 (1892).

metodo v. Knorre , il sale cerico formatosi. Della soluzione di acqua ossigenata si determinò il titolo con una soluzione di solfato cerico il cui contenuto in Ce^{IV} (gr. 2 per litro) era stato determinato per via jodometrica.

10 cc. dell'acqua ossigenata corrispondevano a cc. 25,1 della soluzione cerica cioè a mmgr. 50,02 di Cerio tetravalente.

Una soluzione di gr. 1,25 di $Ce(NO_3)_3$ in 100 cc. di acido nitrico venne scaldata a fiamma diretta per due ore circa in una bevuta munita di refrigerante a ricadere: dopo raffreddamento richiese per venir completamente decolorata cc. 6.1 di acqua ossigenata corrispondente a mmgr. 30,6 di cerio tetravalente.

$$Ce^{III} \text{ ossidato a } Ce^{IV} = 5.7\%$$

Una soluzione di gr. 0,27 di $Ce(NO_3)_3$ in 100 cc. di acido nitrico dopo tre ore di ebullizione consumò cc. 1, 8 di acqua ossigenata corrispondente a mmgr. 9 di Ce.

$$Ce^{III} \text{ ossidato a } Ce^{IV} = 8\ \%$$

In presenza di nitrati alcalini si può raggiungere una percentuale maggiore di ossidazione.

Una soluzione di gr. 2 di $Ce(NO_3)_3$ e gr. 4 di nitrato di potassio in 200 cc. di acido nitrico dopo due ore di ebullizione consumò cc. 29,6 di acqua ossigenata corrispondenti a gr. 0,1486 di Ce^{IV}.

$$Ce^{III} \text{ ossidato a } Ce^{IV}\ 17{,}3\ \%$$

Una soluzione di gr. 1,5 di $Ce(NO_3)^3$ e gr. 4 di nitrato di rubidio in acido nitrico dopo quattro ore di ebullizione consumò cc. 42,4 di acqua ossigenata corrispondenti a gr. 0,2128 di Ce^{IV}.

$$Ce^{III} \text{ ossidato a } Ce^{IV}\ 33\ \%$$

Allo scopo di isolare il composto cerico che si forma per azione dell'acido nitrico a caldo si fece la seguente esperienza. Si scaldò a bagno maria in una capsula di porcellana una soluzione di 20 gr. di nitrato ceroso e 20 gr. di nitrato di ammonio in acido nitrico concentrato fino a consistenza siropposa: si aggiunse quindi nuovo acido nitrico e si continuò nell'evaporazione. Dopo aver ripetuta tale aggiunta parecchie volte si osservò che il liquido rosso aranciato contenuto nella capsula lasciava deporre per raffreddamento dei cristalli pure rosso-aranciati che vennero raccolti e spremuti sopra un cono di platino e seccati nel vuoto su calce viva e acido solforico.

In essi si determinò il cerio, l'NO_3 e l'ossigeno attivo.

Per cento:

	Trovato	Calcolato per $(NH_4)_2 Ce^{IV}(NO_3)_6$
Ce	25,49	25.55
NO_3	67,92	67,88
O	1,30	1,46

Si era dunque ottenuto del nitrato cerico ammonico: sale già preparato da Holzmann (1), da Auer von Welsbach (2) e da Schottländer (3) sciogliendo l'idrato o l'ossido cerico in acido nitrico e aggiungendo alla soluzione nitrato di ammonio.

Risulta dalle esperienze descritte che è possibile ossidare con acido nitrico concentrato e a caldo il nitrato ceroso a nitrato cerico. Tale possibilità sembra in contrasto colla grande instabilità e col forte potere ossidante del jone cerico $Ce^{\cdots\cdot}$. Ma bisogna considerare che in soluzione fortemente nitrica e in presenza di nitrati alcalini il jone $Ce^{\cdots\cdot}$ forma con anioni NO_3' un anione complesso $Ce(NO_3)_6''$ abbastanza stabile. Infatti R. J. Meyer e Jacoby (4) hanno constatato che nell'elettrolisi dei nitrati doppî del cerio tetravalente si ha migrazione di joni colorati cerici verso l'anodo.

D'altra parte siccome il nitrato ceroso ha anch'esso tendenza a formare coi nitrati alcalini sali doppi, è lecito ammettere nelle soluzioni fortemente nitriche di nitrato ceroso l'esistenza di anioni complessi cero-nitrici. Probabilmente l'acido nitrico concentrato a caldo ossida tali complessi a complessi ceri-nitrici e forse anche trasforma molecole non dissociate di nitrato ceroso in molecole non dissociate di nitrato cerico.

Chimica. — *Sulle proprietà catalitiche degli elementi delle terre rare* (5). Nota I^a^ di G. A. Barbieri e A. Volpino presentata dal Socio G. Ciamician.

Quantunque si sia già pensato di utilizzare industrialmente le terre rare come agenti catalitici in alcune reazioni chimiche, per esempio nella fabbricazione del cloro col processo Deacon (6), in quella dell'acido solforico per contatto (7), nella preparazione elettrolitica di composti organici (8) ecc., tuttavia sulle proprietà catalitiche delle terre rare si conosce ancora assai poco. Si sa per le ricerche di A. Iob (9) che il Cerio in soluzione alcalina può agire come trasportatore di ossigeno ma i fenomeni osservati da Iob

(1) J. pr. Ch. 75 321 (1858).

(2) Monatsch. f. Ch. 51 (1884).

(3) Ber. 25 378 (1892).

(4) Z. f. anorg. Ch. 27 364 (1901).

(5) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della L. Università di Ferrara.

(6) H. Ditz e B. M. Margosches, D. R. P., 150, 226.

(7) V. Hölbling e H. Ditz. D. R. P. 142144, 149667. Ch. Baskerville e R. Davis, Chem. Ztg., *28*, 518 (1904).

(8) Farbwerke vorm Meister Lucius e Brüning, D. R. P., 152063.

(9) Ann. Ch. Phys. [7] XX, 205 (1900).

sono piuttosto da riferirsi all'autossidazione dei composti cerosi [1] che non ad una vera e propria azione catalitica. Secondo H. Bunte [2] l'attività delle reticelle Auer dipenderebbe in gran parte dalle proprietà catalitiche dell'ossido cerico che contengono e infatti egli avrebbe osservato che l'ossido cerico abbassa di circa 300 gradi la temperatura d'infiammazione d'un miscuglio d'idrogeno e d'aria. I sali cerosi in soluzione acida non manifestano secondo Baur [3] alcun'influenza sulla velocità della reazione tra acido jodidrico e acqua ossigenata. Da un recentissimo lavoro di I. Milbauer [4] risulta che nell'ossidazione dell'idrogeno con acido solforico i solfati di cerio e di lantanio agiscono da catalizzatori positivi, il solfato di torio agisce da catalizzatore negativo mentre si dimostrano indifferenti i solfati di praseodimio, di neodimio, e di zirconio.

Noi ci siamo proposti di studiare se, e in quale misura, i sali delle terre rare accelerano l'azione ossidante dell'acido nitrico sull'acido ossalico. Che l'acido ossalico possa venir ossidato a caldo dall'acido nitrico anche diluito venne constatato nel 1853 da Lawrence Schmith [5] e più tardi da Erlenmeyer, Siegel e Belli [6]. A freddo però la reazione avviene con estrema lentezza. A. Villiers [7] ha osservato che se si scalda una miscela a volumi eguali di una soluzione satura di acido ossalico, di acido cloridrico e di acido nitrico al 25 % non si ha sviluppo alcuno di gas, ma se si aggiungono anche soltanto poche gocce di una soluzione di solfato manganoso si ha tosto un regolare svolgimento di anidride carbonica e di azoto. Villiers spiega questa reazione ammettendo la formazione intermedia di un composto manganico labile e paragona l'azione del sale manganoso a quella dei fermenti. Noi siamo stati condotti a ricercare se i sali delle terre rare potevano manifestare nella reazione tra acido ossalico e acido nitrico un'azione comparibile a quella dei sali manganosi da un'osservazione fatta da R. J. Meyer e E. Markwald [8]. Secondo questi autori la velocità colla quale gli ossalati delle terre rare vengono decomposti dall'acido nitrico è diversa per i diversi metalli. Quanto più positivo è il metallo tanto più stabile è il suo ossalato rispetto all'acido nitrico; per ciò l'ossalato di lantanio viene decomposto più difficilmente degli ossalati di cerio e di didimio. Le nostre esperienze quantitative ci mostrarono invece che i sali di cerio accelerano fortemente l'ossidazione dell'acido ossalico mentre, nelle stesse condizioni, i sali di lan-

(1) C. Engler e L. Wöhler, Z. f. anorg. Ch., *29*, 17 (1901).
(2) Berichte, *31*, 5 (1898).
(3) Z. f. anorg. Ch., *30*, 254 (1902).
(4) Ztschr. f. phys. Ch., *57*, 649 (1907).
(5) Sill. Amer. Journ., XVI, 373 (1853).
(6) Berichte, *7*, 697 (1871),
(7) C. r., *124*, 1349 (1897).
(8) Berichte, *33*, 3006 (1901).

tanio, di praseodimio, di neodimio, di yttrio non manifestano sulla velocità di tale reazione sensibile influenza. Le terre rare vennero impiegate in forma di solfati. Di questi ultimi vennero preparate delle soluzioni equimolecolari contenenti $^1/_7$ dell'atomo-grammo dell'elemento raro per litro vale a dire rispettivamente in 100 cc.: gr. 4,062 di $Ce_2(SO_4)_3$, gr. 4,037 di $La_2(SO_4)_3$, gr. 4,065 di $Pr_2(SO_4)_3$, gr. 4,109 di $Nd_2(SO_4)_3$, gr. 3,329 di $Y_2(SO_4)_3$.

10 cc. di una di queste soluzioni venivano introdotti in un largo tubo di assaggio poi si aggiungevano 20 cc. di acido nitrico di densità 1,35 e 10 cc. di una soluzione normale di acido ossalico. Si preparavano così tanti tubi quante erano le soluzioni saline.

In un tubo, che serviva per la prova in bianco, in luogo della soluzione salina si introducevano 10 cc. di acqua. Tutti i tubi venivano immersi in un bagno ad olio che si scaldava a 100° o a temperature superiori. Dopo un po' di tempo si osservava che nel tubo contenente la soluzione di solfato ceroso si aveva un notevole sviluppo di bollicine gazose mentre ciò non si verificava o avveniva soltanto in grado assai minore per le altre soluzioni. Dopo 2 o più ore si toglievano i tubi dal bagno, si raffreddavano e poi nelle diverse soluzioni — previa un' opportuna diluizione con acqua — si titolava con permanganato $^1/_2$ normale l'acido ossalico non decomposto.

Nella seguente tabella sono riuniti i risultati di quattro serie di esperienze.

	Permanganato consumato nella titolazione dell'acido ossalico indecomposto			
	dopo 3 ore a 98°-102°	dopo 2 ore a 102°-106°	dopo 3 ore a 104°-108°	dopo 2 ore a 108°-112°
prove in bianco	cc. 19,5	cc. 17,9	cc. 16,2	cc. 14,7
» in presenza di $Ce_2(SO_4)_3$	» 14,2	» 12,5	» 10,0	» 4,2
» » $La_2(SO_4)_3$	» 19,4	» 18,0	» 16,3	» 14,6
» » $Pr_2(SO_4)_3$	» 19,5	» 17,9	» 16,0	» 14,8
» » $Nd_2(SO_4)_3$	» 19,5	» 18,0	» 16,4	» 14.5
» » $Y_2(SO_4)_3$	» 19,6	» 17,8	» 16,1	» 14,3

A 10 cc. della soluzione di acido ossalico corrispondevano 20 cc. della soluzione di $KMnO_4$.

Dall'esame di questi risultati appare evidente che nell'ossidazione dell'acido ossalico con acido nitrico i sali di cerio possono esercitare un'azione catalitica positiva. Essa è perfettamente spiegabile in base al fatto, osservato da uno di noi, che l'acido nitrico concentrato può ossidare a caldo i sali cerosi a cerici. Siccome i sali cerici vengono tosto ridotti dall'acido

ossalico anche a freddo, l'azione catalitica del cerio deve consistere in un trasporto di ossigeno dall'acido nitrico all'acido ossalico.

Abbiamo poi voluto anche ricercare in che rapporto l'azione catalitica del cerio stesse con quella del manganese e coll'eventuale azione catalitica degli elementi del gruppo del ferro. A tal uopo vennero preparate soluzioni dei solfati di manganese, ferro, cobalto e nikel contenenti ognuna $^1/_7$ dell'atomogrammo del rispettivo metallo per litro come la soluzione di solfato ceroso prima impiegata. Le esperienze vennero condotte nella stessa guisa che per gli elementi delle terre rare. I risultati ottenuti furono i seguenti:

	Permanganato consumato nella determinazione dell'acido ossalico indecomposto		
	dopo 1 ora a 100°-102°	dopo 3 ore a 100°-102°	dopo 4 ore a 103°-105°
prove in bianco	cc. 20,0	cc. 19,6	cc. 17,8
» in presenza di $MnSO_4$	» 4,9	—	—
» » $FeSO_4$	» 19,0	» 18,8	» 11.5
» » $CoSO_4$	» 19,5	» 19,0	» 16,2
» » $NiSO_4$	» 20,0	» 19,7	» 17,5
» » $Ce_2(SO_4)$	» 17,4	» 14,0	» 3,2

Dunque il cerio come agente catalitico nella reazione tra acido nitrico e acido ossalico sta fra il manganese e il ferro, mentre il cobalto sta fra il ferro e il nikel.

Tanto in queste esperienze come nelle precedenti, determinando col permanganato l'acido ossalico residuo nelle diverse soluzioni, abbiamo avuto occasione di osservare che, in quelle contenenti solfato di cerio, la riduzione era molto rapida fin dal principio della titolazione anche a temperatura ordinaria. È noto che lo stesso fatto si osserva in presenza di sali manganosi. Nell'un caso e nell'altro si tratta evidentemente di un fenomeno catalitico analogo a quelli descritti più sopra.

Infatti il permanganato di potassio ancor più facilmente dell'acido nitrico può ossidare i sali cerosi a cerici.

Per comparare l'azione accelerante del cerio nella reazione tra permanganato e acido ossalico con quella del manganese e per verificare se anche altri metalli potevano agire analogamente, abbiamo misurato il tempo necessario per la riduzione di una piccola quantità di permanganato introdotta in una soluzione solforica di acido ossalico in presenza di una determinata quantità di sale metallico. La soluzione di permanganato veniva introdotta nella soluzione riducente mediante un tubetto di vetro che si lasciava nella soluzione.

Riportiamo le medie dei risultati di numerose determinazioni.

Una soluzione formata di 50 cc. di acido solforico al 20 %, 5 cc. della soluzione normale di acido ossalico ridusse 2 cc. della soluzione $^1/_2$ normale di permanganato in . . . . . 9′ 2″

in presenza di	5 cc.	della	soluzione di	$MnSO_4$	li ridusse in	1′
»	»	»	»	$Ce_2(SO_4)_3$	»	1′ 10″
»	»	»	»	$CoSO_4$	»	5′
»	»	»	»	$Pr_2(SO_4)_3$	»	5′ 20″
»	»	»	»	$Nd_2(SO_4)_3$	»	5′ 20″
»	»	»	»	$La_2(SO_4)_3$	»	8′ 40″
»	»	»	»	$NiSO_4$	»	9′

Anche da queste esperienze risulta evidente che il cerio si avvicina per le sue proprietà catalitiche al manganese mentre il praseodimio, il neodimio e il lantanio si avvicinano piuttosto al cobalto e al nickel.

Che il cerio e le terre rare abbiano una certa analogia col manganese e gli elementi del gruppo del ferro si rivela anche nello studio delle loro proprietà magnetiche e già Mendeleeff nella seconda memoria sul sistema periodico scriveva a proposito delle terre rare: Unwillkürlich verfällt auf den Gedanken, in diesen Elementen Analoga der Eisengruppe sehen zu dürfen, um so mehr als das Cerium einzelne den Mangan eigenthumliche Eigenschaften besitzt.

Chimica. — *Sulla formazione di sali doppi in solventi diversi dall'acqua* (1). Nota di Livio Cambi, presentata dal Socio G. Ciamician.

Sulla formazione di sali doppi in solventi diversi dall'acqua si avevano finora solo scarse conoscenze, anzi, che io sappia, in un solo caso era stato isolato e analizzato un sale doppio il quale contenesse solvente di cristallizzazione, come il solfuro doppio:

$$(NH_4)_2S.\,2MgS.\,9NH_3 \quad \text{o} \quad (NH_4)_2S.\,2MgS.\,10NH_3,$$

Ottenuto (2) per precipitazione dal nitrato di magnesio e solfuro di ammonio in ammoniaca liquida. P. Walden e M. Centnerszwer (3) avevano accertata l'esistenza di ioni complessi nella soluzione piridica del sale $KHgJ_3$, per via ebullioscopica. Così pure gli stessi autori avevano accertato

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

(2) Franklin e Kraus, Amer. chem. Journ., *21*, I (1899).

(3) P. Walden u. M. Centnerszwer, Zeit. f. phys. Chem., LV, 321 (1906).

che in anidride solforosa liquida la solubilità di certi sali come joduro mercurico e joduro di cadmio aumentava notevolmente in presenza di joduro di potassio, fenomeno dovuto alla formazione di ioni complessi, come essi dimostrarono con misure di conduttività (1). Che a questi complessi con grande probabilità siano combinate molecole di solvente lo additano le ricerche posteriori degli stessi autori che isolarono: $KJ.4SO_2$ e $KJ.14SO_2$ (2).

Dalle antiche conoscenze, dai recenti lavori del Mentschutkin (3) risulta la possibilità di poter sostituire in un sale alle molecole di acqua di cristallizzazione, molecole di composti diversi, aventi tutti una funzione analoga, molecole che sono spesso quelle del solvente dal quale il sale si separa allo stato cristallino. È noto d'altra parte come nei composti complessi delle serie del cromo, del platino, del cobalto, ecc., le molecole mentre più diverse possono concorrere alla loro costituzione: acqua, ammoniaca, derivati ossigenati, solforati, azotati diversi, organometallici, ecc., conservando i sali il carattere tipico delle serie alle quali appartengono (4). Anche per i sali doppi sarà possibile tale sostituzione, e in particolare operando con solventi diversi. Certo in alcuni solventi possono venire a mancare le condizioni di formazione del sale doppio, come in casi di piccola tendenza a formazione d'joni complessi accoppiata ad una grande disparità di solubilità dei due sali. Ma in generale nella maggioranza dei solventi ionizzanti devono esistere condizioni molto favorevoli per la formazione di sali doppi; in essi i sali formano con facilità ioni complessi, polimerizzandosi, e a questa polimerizzazione concorrono con probabilità le molecole del solvente come quelle del soluto. Ossia in essi si manifestano spiccatamente quelle valenze, affinità, che conducono alla formazione dei composti complessi. E in molti solventi dei sali doppi dovevano assumere una maggiore stabilità che in soluzione acquosa.

Scopo della mia attuale ricerca è di indagare le modalità di formazione dei sali doppi in soluzioni non acquose, e di determinarne la loro costituzione, cercando di accumulare il maggior materiale possibile per trarne conclusioni generali.

In questa prima nota descriverò la serie dei sette sali seguenti:

I. $CuCl_2 . LiCl . H_2CO_2$
II. $CuCl_2 . LiCl . CH_3 . CN$
III. $CdJ_2 . 2NaJ . 9CH_3 . CO . CH_3$
IV. $CoJ_2 . 2NaJ . 9CH_3 . CO . CH_3$
V. $CdJ_2 . 2NaJ . 6(CH_3 . CO)_2O$
VI. $CoJ_2 . NaJ . 6(CH_3 . CO)_2O$
VII. $CoJ_2 . NaJ . 3(CH_3 . CO)_2O$

(1) P. Walden u. M. Centnerszwer, Zeit. f. phys. Chem., XXXIX, 578 (1901).
(2) Walden u. Centnerszwer, Zeit. f. phys. Chem., XLII, 432 (1903).
(3) B. Mentschutkin, Cent. Blatt., 1906, I, 334, 1328, 1869; II, 1480, 1839.
(4) Werner, Zeit f. Anorg. Chem.. *3*, 267 (1895); Neure, Anschanngen. a. d. Anorg. Chemie.

Il I ottenuto in soluzione formica, il II in acetonitrile, il III e IV dall'acetone, il V, VI e VII dall'anidride acetica.

I. *Sale doppio*: $CuCl_2 . LiCl . H_2CO_2$.

La solubilità del cloruro rameico in acido formico glaciale aumenta grandemente in presenza di cloruro di litio, le soluzioni posseggono un colore rosso-bruno intenso, da quelle troppo ricche di cloruro rameico si separa con grande facilità questo sale combinato con acido formico, ma scegliendo concentrazioni opportune, dopo lungo riposo, si formano dei piccoli cristalli prismatici duri, d'un rosso rubino scuro, lucenti. Essi sfioriscono con grande rapidità, assorbono acqua diventando verdi e vanno in deliquescenza. Di questo sale puro ne ho ottenute solo piccole quantità, che furono però sufficienti per caratterizzarlo. L'analisi riferita a cento parti condusse al risultato:

	Calcolato	Trovato
Li	3,15	3,22
Cu	28,53	29,13
Cl	47,70	47,96

II. *Sale doppio*: $CuCl_2 . LiCl . CH_3 . CN$.

In acetonitrile la solubilità di entrambi i sali è aumentata, le soluzioni hanno un colore simile a quelle formiche, ma d'una tinta volgente più al giallo. Da soluzioni sature a caldo in cloruro di litio che contengono circa due molecole di questo sale per una di cloruro rameico, per raffreddamento si separa un sale in prismi minutissimi di colore simile a quello della soluzione, opachi, difficilmente esenti da traccie di cloruro di litio, date le condizioni di formazione. Anche questo sale si altera con grande facilità. L'analisi riferita a cento parti condusse al seguente risultato:

	Calcolato	Trovato
Li	3,22	3,70
Cu	29,17	28,89
Cl	48,80	49,60
N	6,44	6,22
H	1,38	1,66

La determinazione di azoto venne eseguita col metodo Rjeldahl, quella dell'idrogeno per combustione col metodo Carrasco-Planker.

Ho iniziato una serie di ricerche con la stessa coppia di sali in diversi solventi: nella maggior parte di essi si ripetono costantemente gli stessi fenomeni di solubilità e di colorazione. Dunque la coppia $CuCl_2 . LiCl$ è capace di dare sali doppi come in acqua in vari solventi, assumendo in questi il jone complesso un carattere di maggiore stabilità. Questi sali hanno tutti lo

stesso colore, diversificando solo per deboli sfumature da quello finora noto: $CuCl_2 . LiCl . 2H_2O$, il che fa ammettere la presenza nelle varie soluzioni di un jone analogamente costituito.

III. *Sale doppio*: $CdI_2\ 2NaI\ 9\ CH_3 . CO . CH_3$.

L'ioduro di cadmio ha una notevole solubilità in soluzioni di ioduro sodico in acetone, da soluzioni sature di ioduro sodico e riccamente concentrate a caldo si separa per raffreddamento un corpo in grandi prismi senza colore. Esso è molto alterabile, perde acetone e va in deliquescenza. Isolato con debite cure e analizzato, l'analisi riferita a cento parti del sale condusse al risultato:

	Calcolato	Trovato
Na	3,38	4,12
Cd	9,45	9,33
I	42,73	43,39
$CH_3 . CO . CH_3$	53,94	54,16

Esso corrisponderebbe al sale $CdI_2 . 2NaI . 6H_2O$ (1).

IV. *Sale doppio*: $CoI_2 . 2NaI . 9\ CH_3 . CO . CH_3$.

Era interessante stabilire se metalli appartenenti allo stesso gruppo bivalente del Cd, erano in grado di formare sali analogamente costituiti; scelsi l'ioduro di cobalto anche perchè questo era un sale non studiato finora in sali doppi nemmeno in acqua.

L'ioduro sodico sciogliendosi, in una soluzione di ioduro di cobalto in acetone non molto concentrata a caldo, provoca un graduale mutamento di colore dal verde smeraldo di quella ad un bruno intenso rossastro quando si raggiunga la saturazione. Da queste soluzioni per raffreddamento si separano dei grandi prismi rosso bruni, molto facilmente alterabili; andando in deliquescenza divengono verdastri. L'analisi riferita a cento parti del sale condusse al risultato:

	Calcolato	Trovato
Na	4,06	4,21
Co	5,20	5,42
I	44,70	44,80
$CH_3 . CO\ CH_3$	46,04	45,57

L'aspetto di questi cristalli ricorda quello del precedente composto, e certamente esisterà fra questi due sali isomorfismo.

(1) Dammer, Hand. d. anorg. Chemie II, 2 pag. 497.

V. *Sale doppio*: $CdI_2 2NaI . 6(CH_3 . CO)_2O$

Fenomeni di solubilità analoghi a quelli in acetone si osservano, per i due sali ioduro sodico e ioduro di cadmio, in anidride acetica; da questo solvente si separano pure prismi ben sviluppati d'un lieve colore giallognolo, molto più alterabili di quelli con acetone. Analizzati manifestarono la composizione:

	Calcolato	Trovato
Na	3,60	3,63
Cd	8,79	8,48
I	39,69	39,27
$(CH_3 . CO)_2 O$	47,88	48,62

VI. *Sale doppio*: $CoI_2 . 2Na\ I . 6\ (CH_3 . CO)_2O$.

Esso si forma in maniera del tutto simile a quello descritto con acetone, ha un colore pure molto simile a quello. L'analisi riferita a cento parti, ha dato il seguente risultato:

	Calcolato	Trovato
Na	3,76	3,62
Co	4,81	4,78
I	41,42	41,03
$(CH_3 . CO)_2 O$	49,97	49,68

In questo prodotto come nel susseguente l'anidride acetica fu determinata direttamente.

VII. *Sale doppio*: $CoI_2 . NaI . 3(CH_3 . CO)_2O$

In anidride acetica con i due sali ioduro di sodio e ioduro di cobalto ho potuto produrre questo secondo sale interessante, scoprendo esso un altro lato di analogia, nella formazione di sali doppi, fra soluzioni acquose e quelle in solventi vari. Già dissi che, come in acetone, il sale VI si forma da soluzioni non molto concentrate in ioduro di cobalto, ma sature a caldo in ioduro sodico, soluzione di colore eguale a quello del composto. Da soluzioni invece più concentrate rispetto a l'ioduro di cobalto, soluzioni verde smeraldo cupo si separano dei prismi piccoli dello stesso colore. La loro composizione venne così stabilita, riferendosi a cento parti:

	Calcolato	Trovato
Ma	2,99	2,90
Co	7,67	7,58
I	49.49	48,83
$(CH_3 . CO)_2 O$	39,81	40,10

Come è noto i sali alogenati dei metalli del gruppo bivalente danno le due serie di sali doppi.

I) $\overset{''}{M}X_2 . \overset{''}{M}X . nH_2O$

II) $\overset{''}{M}X_2 . 2MX . mH_2O$

Conchiudendo voglio far notare come il tipo di combinazione dei due sali con acetone su descritti, e accennato anche dalle soluzioni acquose nel sale $CoI_2 . 9H_2O$ (1), riflettendo che spesso, come ad esempio nelle carnalliti, il numero delle molecole di acqua di cristallizzazione del sale doppio, è eguale al numero di quelle con cui può cristallizzare il sale semplice del metallo bivalente. Che le molecole di acetone possano sostituire in numero eguale quelle di acqua, è reso probabile dalle conoscenze moderne sui sali di ossonio (2). Per quanto riguarda il sale: $CoI_2 . NaI . 3(CH_3\,CO)_2O$, noterò come pur mancando fra i sali doppi di questo tipo uno corrispondente per molecole di acqua, pure fu isolato il composto: $CoI_2 . HI . 3H_2O$ (3), e forse esiste anche: $CoCl_2 . HCl . 3H_2O$ (4). Ciò indurrebbe ad ammettere che le molecole di anidride acetica agiscano in questo caso come le molecole di acqua, con una sola funzione ossonica, e a questo richiama anche l'identità del tipo:

$$\overset{''}{M}I_2 . 2\overset{'}{M}I . 6H_2O$$

con

$$\overset{''}{M}I_2 . 2\overset{'}{M}I . 6(CH_3\,CO)_2O$$

Osserverò inoltre come il diverso colore dei due sali:

$$CoI_2 . NaI . 3(CH_3 . CO)_2O$$

e

$$CoI_2 . 2NaI . 6(CH_3 . CO)_2O ,$$

l'uno verde l'altro rosso bruno, richiami ai fenomeni cromatici osservati nelle soluzioni acquose di ioduro di cobalto, bromuro e cloruro, al variare della concentrazione e della temperatura (5).

La corrispondenza dei colori dei due corpi su accennati con quelli della soluzione acquosa del ioduro di cobalto, porterebbe ad ammettere che questi siano forse dovuti alla presenza di ioni complessi di tipo diverso.

(1) Bolschakoff, Journ. S. Chim. russe, *30*, 386, (1898).

(2) J. Schmidt, Basichen Eigenschaften des Sauerstoffs und Kohl, Berlin, 1904, pag. 23.

(3) Dotroserdow, Journ. Soc. Chim. russe, *32*, 297.

(4) Engel, Bull. Soc. Chim. (3), *6*, 239, (1891).

(5) Etard, Comp. Ren. *113*, 699 (1891).

Chimica. — *Sui prodotti di addizione dei derivati del trinitrobenzolo con alcune sostanze aromatiche azotate* (1). Nota III di R. Ciusa e C. Agostinelli, presentata dal Socio G. Ciamician.

Nella Nota precedente furono descritti i picrati dei fenilidrazoni dell'acetone, dell'aldeide propionica e della canfora. Fu pure studiato il comportamento del cloruro di picrile con questi idrazoni e con alcune aldazine e basi di Schiff aromatiche (2). Con questi corpi il cloruro di picrile reagisce in un modo perfettamente analogo ai cloruri dei radicali acidi: si forma il picrilderivato della base unita all'aldeide e quest'ultima vien messa in libertà; per le aldazine si osserva che viene spostata una sola molecola di aldeide.

In questa Nota comunichiamo i risultati dello studio dell'azione del cloruro di picrile sui fenilidrazoni delle aldeidi aromatiche, e che abbiamo creduto opportuno comunicare separatamente date le conclusioni cui ci hanno condotto.

In una prima Nota (3) furono descritti i composti di addizione che formano i fenilidrazoni delle aldeidi aromatiche col trinitrobenzolo, trinitrotoluolo ed acido picrico: il cloruro di picrile si addiziona anch'esso agli stessi idrazoni per dare dei composti parimenti intensamente colorati, ma formati da una molecola di idrazone e due di cloruro. Questi prodotti di addizione si preparano nel modo solito: mescolando soluzioni alcooliche concentrate bollenti di un idrazone (una mol.) e di cloruro di picrile (due mol.) si ha immediatamente una colorazione scura, e per raffreddamento si separa il composto di addizione in cristalli splendenti di un colore che varia dal rosso-scuro sino al nero. Questi picrilderivati sono poco solubili nei solventi ordinarî a freddo e mostrano, al pari dei corrispondenti trinitrobenzol-, trinitrotoluol-, e trinitrofenolderivati, nel colore e nella solubilità, delle variazioni che stanno certamente in relazione coi diversi radicali che entrano nel nucleo benzolico dell'aldeide di partenza. Da questi radicali dipende anche la stabilità dei prodotti di addizione pel fatto che, mentre dai fenilidrazoni dell'aldeide benzoica, m-nitrobenzoica e anisica non si riesce ad isolare il composto d'addizione col m-dinitrobenzolo (composto di addizione che esiste in soluzione, perchè al momento del miscuglio delle soluzioni alcooliche dei componenti si ha la solita colorazione scura del miscuglio), dal fenilidrazone del piperonale si ha col m-dinitrobenzolo un prodotto di addizione ben cristallizzato

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria dell'Università di Bologna.

(2) Questi Rendiconti, XV, II, 1906, 238. Uno di noi ha già istituito delle ricerche sulle azine alifaliche: su ciò verrà riferito in una prossima Nota.

(3) Gazzetta Chim. Ital., *36*, 2°, 94.

caratteristico. Ciò sta in relazione con quanto hanno trovato Bruni e Tornani (1). Questi autori hanno osservato infatti che l'isosafrolo e l'isoapiolo contenenti il gruppo biossimetilenico dànno dei picrati assai più stabili dell'isometileughenolo ed asarone contenenti solamente dei gruppi ossimetilici.

Da tutti i fatti trovati sinora e da ciò che dirò più avanti, si può desumere che i fenilidrazoni si comportano in modo perfettamente analogo alle amine secondarie, e come tali, se derivano dalle aldeidi o chetoni grassi, hanno carattere basico assai spiccato (2) e danno dei picrati gialli, se derivano invece dalle aldeidi aromatiche non hanno o non mostrano più alcun carattere basico e danno dei picrati, trinitrobenzol-, trinitrotoluolderivati intensamente colorati. Come è noto infatti le amine secondarie alifatiche danno dei picrati gialli, mentre la difenilamina (3) gli indoli (4) ed il carbazolo (5) danno coi polinitroidrocarburi aromatici dei composti di addizione intensamente colorati.

L'analogia dei fenilidrazoni delle aldeidi aromatiche colle amine secondarie oltre che dalla formula di struttura

risulta anche e riceve una conferma dal modo di reagire di questi idrazoni col cloruro di picrile. Tutte queste quattro classi di corpi hanno la proprietà comune di dare col cloruro di picrile dei prodotti di addizione costituiti da una molecola dei suddetti corpi con due di cloruro. Ciò veramente non era ancor noto per gli indoli mentre lo è per il carbazolo (6) e per la difenilamina (7). Abbiamo perciò creduto opportuno estendere anche agli indoli le nostre ricerche.

Mescolando a caldo soluzioni alcooliche concentrate di un indolo (una mol.) e di cloruro di picrile (due mol.) si ha immediatamente una colorazione rosso scura del miscuglio e per raffreddamento si separa il composto di addizione sotto forma di aghi lunghi rosso-scuri poco solubili in alcool a freddo e che all'analisi danno dei numeri che corrispondono a quelli richiesti da un corpo formato da una molecola dell'indolo con due di cloruro di pi-

(1) Gazzetta Chim. Ital., *34*, II, 476.
(2) Schmidt, Annalen, *252*, 306.
(3) Berichte *39*, 76,
(4) Berichte *10*, 1223; *12*, 1314.
(5) Annalen *163*, 343.
(6) Herz, Berichte *22*, 2540.
(7) Wedekind, Berichte *33*. 434.

crile. Questi composti sono più stabili dei corrispondenti picrati e possono essere adoperati con vantaggio per caratterizzare gli indoli.

L'analogia del comportamento chimico dei fenilidrazoni colle amine secondarie pare sufficientemente dimostrata: i fenilidrazoni, all'infuori delle sintesi degli indoli, indolenine, tetrazoni e pirazoli, non servivano ad altro che a caratterizzare i rispettivi chetoni od aldeidi; dato ora il nuovo punto di vista dal quale si possono riguardare, ossia di amine secondarie in tuttto paragonabili p. es. alla difenilamina, acquistano una nuova importanza e fanno prevedere nuove e interessanti sintesi.

Benzalfenilidrazone e cloruro di picrile.

Questo prodotto di addizione, come pure tutti quelli che vengono descritti più avanti, si prepara nel modo descritto nella parte teorica, e si ottiene sotto forma di aghi splendenti di color marrone scuro fondenti a 90-91°.

Gr. 0,1642 di sost. diedero gr. 0,2627 di CO_2 e gr. 0,0456 di H_2O
Gr. 0,1498 di sost. diedero cm^3 21,8 di N (21°, 762 mm)
Gr. 0,1406 di sost. diedero gr. 0,0572 di AgCl
$C_{13}H_{12}N_2 . [C_6H_2O_6N_3Cl]_2$ Calc. C 43,47; H 2,31; N 16,23: Cl 10,14.
Trov. » 43,64; » 3,08; » 16,61; » 9,88.

Piperonalfenilidrazone e cloruro di picrile.

Questo prodotto di addizione forma aghi splendenti quasi neri fondenti a 123° e pochissimo solubili nell'alcool a freddo.

Gr. 0,1558 di sost. diedero gr. 0,2441 di CO_2 e gr. 0,0390 di H_2O
Gr. 0,1673 di sost. diedero cm^3 21, 4 di N (7°,5, 758 mm)
Gr. 0,1302 di sost. diedero cm^3 16,7 di N (9°, 763 mm).
$C_{14}H_{12}O_2N_2 . [C_6H_2O_6N_3Cl]_2$ Calc. C 42,45; H 2,17; N 15,23
Trov. » 42,71; » 2,13; » 15,43; 15,48

Piperonalfenilidrazone e m-dinitrobenzolo.

Questo composto di addizione forma prismi rombici ben conformati di color rosso scuro fondenti a 73°-74°.

Gr. 0,1530 di sost. diedero gr. 0,3320 di CO_2 e gr. 0,0580 di H_2O
Gr. 0,1624 di sost. diedero cm^3 19 di N (7°, 744 mm)
$C_{14}H_{12}O_2N_2 . C_6H_4(NO_2)_2$ Calc, C 58,82; H 3,94; N 13,72
Trov. » 59.17; » 4,21; » 13,95

Anisalfenilidrazone e cloruro di picrile.

Questo composto di addizione forma aghi appiattiti neri splendenti e fondenti a 92°

Gr. 0,1578 di sost. diedero cm³ 21,2 di N (12°, 754 mm)

$C_{14}H_{14}ON_2[C_6H_2O_6N_3Cl]_2$ Calc. N 15,53

Trov. » 15,74

m-Nitrobenzalfenilidrazone e cloruro di picrile.

Questo prodotto di addizione forma aghi lucenti rosso-mattone fondenti a 105°.

Gr. 0,1581 di sost. diedero cm³ 23 di N (7°, 752 mm)

$C_{13}H_{11}O_2N_3.[C_6H_2O_6N_3Cl]_2$. Calc. N 17,12

Trov. » 17,45

Cinnamilidenfenilidrazone e cloruro di picrile.

Questo prodotto di addizione forma aghetti minutissimi colorati in rosso-mattone assai poco solubili nell'alcool e fondenti a 112-113°.

Gr. 0,1334 di sost. diedero cm³ 18,4 di N (21°, 761 mm)

$C_{15}H_{14}N_2.[C_6H_2O_6N_3Cl]_2$. Calc. N 15,65

Trov. » 15,72

Picrilderivato dell'α-metilindolo.

Si prepara nel modo indicato nella parte teorica. Forma degli aghetti lunghi rosso scuri poco solubili nell'alcool a freddo e fondenti a 115-116°.

Gr. 0,2326 di sost. diedero cm³ 32,4 di N (29°, 764 mm)

Gr. 0,2590 di sost. diedero gr. 0,1172 di AgCl

$C_9H_9N.[C_6H_2O_6N_3Cl]_2$ Calc. N 15,65; Cl 11,34

Trov. » 15,70; » 11,20

Picrilderivato del β-metilindolo.

Forma aghi lunghi rosso-scuri poco differenti nelle proprietà fisiche da quelli dell'α-metilindolo e fondenti a 112-113°.

Gr. 0,2284 di sost. diedero gr. 0,1032 di AgCl

$C_9H_9N.(C_6H_2O_6N_3Cl)_2$ Calc. Cl. 11,34

Trov. » 11,18.

Chimica. — *Combinazioni dei composti organo-magnesiaci misti con le basi piridiche e chinoleiche.* Nota di Bernardo Oddo, presentata dal Socio E. Paternò (1).

Nella prima Nota sullo stesso argomento (2), pubblicata or sono circa due anni, ho descritto alcuni composti d'addizione che precipitano dalla soluzione eterea dei composti organo-magnesiaci misti aggiungendovi piridina o chinolina, ed ho dimostrato che conservano coi diversi reattivi il comportamento caratteristico dei composti organo-metallici dai quali derivano. In altri due lavori poi (3) ho esposto un'applicazione di tale reazione, poichè ho osservato che le dette basi formano pure dei composti insolubili in etere se si fanno agire sulle combinazioni che i composti di Grignard contraggono con altre sostanze di funzione diversa: ho potuto così definire direttamente la natura delle reazioni che avvengono in alcuni di quei casi; mentre a ciò si arrivava fino allora soltanto dopo il trattamento con acqua.

Circa due mesi dopo Franz Sachs e Ludwig Sachs (4), ignorando ancora la mia Memoria, pubblicarono una Nota sullo stesso argomento, nella quale si limitarono a descrivere due composti soltanto della chinolina con l'ioduro di magnesioetile e il bromuro di magnesiofenile. Riconobbero però, in seguito a mio richiamo (5), la priorità della mia scoperta (6) e lasciarono a me la libertà di continuare gli studî in questo nuovo campo (7).

Avrei dovuto intanto definire subito a che cosa era da attribuirsi la differenza nella composizione centesimale che si riscontrava nel composto tra la chinolina ed il bromuro di magnesiofenile, che ciascuno di noi aveva ot-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Pavia, febbraio, 1907.

(2) Atti R. Accad. dei Lincei (5) *13*, II, 100; Gazz. chim. ital. *34*, II, 420.

(3) Ibidem, pag. 187 e 220; ibidem, pag. 429 e 436.

(4) Ber. Deutsch. chem. Gesell., *37*, 3088.

(5) Gazz. chim. ital., *34*, II, 420.

(6) Gazz. chim. ital., *35*, I, 87; Berichte, *38*, 1088.

(7) In quanto alla discussione sulla data delle nostre pubblicazioni, farò qui osservare soltanto ai sullodati chimici che dal giorno 11 agosto, in cui arrivò, come loro dicono, a Berlino il fascicolo dei Rendiconti dell'Accademia dei Lincei, nel quale era inserita la mia Memoria, al 24 settembre in cui fu edito quello dei Berichte con la loro Nota, intercedono 46 giorni, ed è noto che le bozze di stampa dei Berichte sono inviate agli autori per la correzione poco tempo prima della pubblicazione del fascicolo, e quindi sarebbe riuscito possibile inserire, magari in Nota, una qualunque dichiarazione che avesse tutelati i miei diritti. Con ciò non intendo però muovere alcuna accusa ai due chimici tedeschi, tanto più perchè le date dimostrano che si era in periodo di vacanze estive e quindi magari lontani dagli ordinari mezzi di studio.

tenuto; ma chiamato in quel tempo a prestare il servizio militare, sono stato costretto a rimandare di un anno e mezzo queste ed altre ricerche.

Già nel sollevare la quistione di priorità, a proposito di questa differenza di risultati, avevo scritto (1): « Gli AA. nel preparare il composto della chinolina col bromuro di magnesio-fenile si misero in condizioni diverse dalle mie, perciò forse hanno ottenuto un composto della formola $C_9H_7NC_6H_5MgBr$, mentre quello preparato da me corrisponde alla formola $(C_9H_7N)_2 . C_6H_5MgBr$ ».

Le esperienze attuali hanno confermato pienamente quanto avevo preveduto. Calcolando i rapporti stechiometrici dei corpi usati dai Sachs, ho osservato ch'essi avevano impiegato per una molecola del composto organo-magnesiaco, soltanto tre quinti di molecola di chinolina, mentre io ne avevo fatto reagire due molecole, e ripetendo la preparazione nelle due proporzioni diverse ho ottenuto il prodotto dei Sachs monomolecolare diverso dal mio; e dell'uno come dell'altro ho confermato del tutto le analisi. Inoltre ne ho ottenuto ora un terzo facendo agire tre molecole della base su una del composto magnesiaco. Volendo però spingere più oltre la preparazione di questi termini ho osservato che l'instabilità aumenta in generale col numero di molecole di chinolina, che si sono addizionate. Così mentre già il terzo termine, tenuto a pressione ridotta, si rapprende dopo poco tempo alla sua superficie in una massa spugnosa; il quarto termine, che ho tentato di analizzare, va tutto in effiorescenza; ed i termini superiori, che anch'essi si formano, raggiungono tale tensione di dissociazione, che riescono del tutto non maneggiabili.

Molto probabilmente però operando a conveniente temperatura e pressione si potrebbe arrivare ad isolare questi diversi composti, analogamente ai cloruri metallico-ammoniacali preparati da Isambert (2).

Ho osservato infatti che il bromuro di magnesio-fenile tetrachinoleico, appena preparato, messo ad asciugare su potassa recentemente fusa in ambiente d'azoto, si mantiene inalterato per circa tre ore, mentre a pressione ridotta effiorisce subito. La chinolina ha quindi attitudine di dare coi composti organo-magnesiaci misti prodotti diversi d'addizione, analogamente che con alcuni sali dei metalli pesanti, com'è da lungo tempo conosciuto. Basterà citare i lavori di Gerhardt, Bromeis e di Williams (1845-63), di U. Schiff (3), di Pesci (4) e quelli recenti di Reitz (5), di Renz (6), di Litterscheid (7) e di Pfeiffer e Pimmer (8). Mentre però le combinazioni che la chinolina dà

(1) Loc. cit.
(2) Ann. scient. de l'école normale sup., 1868.
(3) Compt. Rend., *57*, 837; Selmi, *Encycl. chim.*, IV, 277.
(4) Gazz. chim. ital., *25*, I, 394.
(5) Z. a. chem., *18*, 295.
(6) Berichte, *35*, 1113.
(7) Arch. der Pharm., *240*, 387.
(8) Z. a. chem., *48*, 98.

con i sali metallici sono ordinariamente cristallizzabili, solubili per quanto poco nell'acqua e decomponibili solo per ebollizione prolungata; quelle con i composti organo-magnesiaci sono molto facilmente alterabili, l'acqua le decompone subito mettendo in libertà la chinolina e l'idrocarburo, e sono insolubili in tutti i solventi neutri, come io ho mostrato nella prima Nota sullo stesso argomento.

Parte sperimentale.

I. *Composto monomolecolare* $C_9H_7N.C_6H_5.MgBr$.

Per prepararlo mi sono messo nelle medesime condizioni usate dai Sachs dei quali volli ripetere la esperienza.

Preparato il bromofenilato di magnesio (gr. 1,4 di Mg = 1 at. per gr. 10 di C_6H_5Br = 1 mol.) in soluzione nell'etere anidro, vi aggiunsi a piccole gocce gr. 4 (3/5 di mol.) di chinolina disciolta nel doppio suo volume di etere assoluto. Si ottiene dapprima un torbido bianco, poi la formazione di un olio denso, bruno, che non tarda a rapprendersi in una polvere biancosporca. Lavata per bene con etere anidro ed asciugata a pressione ridotta su potassa recentemente fusa e paraffina, all'analisi dà i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2091: CO_2 gr. 0,4362; H_2O gr. 0,0772.
» » 0,2781: AgBr gr. 0,1676.
» » 0,2560: $Mg_2P_2O_7$ gr. 0,0960.
» » 0,4279: N cc. 16,02 a 11° di temper. e 758 mm. di pressione.

	Trovato °/₀	Calcolato per $C_{15}H_{12}NMgBr$
C	56,89	58,00
H	4,10	3,87
Br	25,63	25,76
Mg	8,20	7,85
N	4,45	4,52

I Sachs hanno ottenuto: C 56,63; H 4,26; Br 25,60; Mg 8,45; N 4,00. Il prodotto quindi corrisponde a quello da loro preparato.

Le combustioni, in questo come nei casi seguenti, vennero fatte sia col solo ossido di rame, che mescolando la sostanza nella navicella con del cromato di piombo misto a bicromato di potassio nel rapporto di 10 parti in volume del primo per una parte del secondo. Il cromato di piombo veniva pure riscaldato fino ad acquistare un colorito rosso-bruno, ed il bicromato potassico veniva precedentemente fuso. L'uno e l'altro ancora caldi erano mescolati e tenuti in essiccatore nel vuoto. In tutti e due i casi ho sempre ottenuto una percentuale in meno di carbonio che oscilla da gr. 1,50 a gr. 1,10. Anche i Sachs hanno ottenuto nelle loro combustioni una percen-

tuale di gr. 1,37. Non credo però si possa concludere con loro che sia la magnesia che trattenga l'anidride carbonica.

Dalle esperienze di H. Rose (1) risulta infatti che il carbonato di magnesio calcinato verso 300° abbandona tutto il suo acido carbonico.

Marchand e Scherer (2) invece asseriscono che ne trattenga ancora un po' dopo averlo riscaldato al rosso. Perciò ho voluto ripetere le combustioni in presenza di cromato di piombo, senza dire che in nessun caso ho trovato che il residuo della navicella desse effervescenza, anche piccola, con gli acidi.

Ho potuto accertare invece che si forma sempre nella combustione del carbone grafitoide, che brucia molto difficilmente anche insistendo a lungo nel riscaldamento e nel passaggio della corrente d'ossigeno, ed anche in presenza di cromato di piombo.

Non sono poi da trascurarsi le reazioni secondarie che avvengono sia nella preparazione delle combinazioni organo-magnesiache, sia nei prodotti di addizione di queste con la chinolina.

Così mentre una traccia inevitabile di umidità nel primo caso produce un torbido, di fiocchi di magnesia; nel secondo produce egualmente magnesia e si mette in libertà della chinolina. Si aggiunga inoltre che il magnesio usato per la preparazione del composto organo-metallico contiene sempre tracce, benchè piccole, di ferro; e che la reazione fra bromobenzina e magnesio non s' inizia, operando con bromobenzina pura, senza l'intervento d' un granellino di iodio.

Le determinazioni di magnesio erano eseguite sia pesandolo come pirofosfato che come ossido. Per il dosaggio come pirofosfato trattava prima la sostanza con acqua e portava a bagno-maria quasi a secco per due o tre volte fino a completa eliminazione della chinolina. Come ossido veniva pesato dopo aggiunta di acido nitrico e calcinazione successiva. Il bromo veniva precipitato con $AgNO_3$ dopo eliminazione della chinolina, per lenta evaporazione.

II. *Composto bimolecolare* $(C_9H_7N)_2 . C_6H_5MgBr$.

Ho ripetuto il metodo che ho descritto nella mia prima Memoria. Dalle numerose preparazioni che ho fatte, ho potuto constatare che si ottiene un prodotto migliore aggiungendo tutta in una volta al bromuro di magnesiofenile (gr. 9 = 1 mol.) in soluzione nell'etere, la chinolina (gr. 13 = 2 mol.) disciolta nel doppio del suo volume d'etere anidro, ed agitando per bene. In questo modo, si ha dopo poco tempo il prodotto ultimo della reazione sotto forma di polvere bianca-sporca, o di piccoli grani, mentre il tutto si riscalda poco sensibilmente. Se si aggiunge invece a poco a poco la chinolina, o anche tutta in una volta, ma senza agitare e fortemente, si ha dapprima il solito

(1) Ann. Ch. Ph. Pogg., *83*, 417, 1851; *84*, 461, 1851.
(2) J. prakt. Chem., *50*, 385, 1850; Jahrerb., 229, 1850.

intorbidamento bianco e la successiva formazione dell'olio bruno. Quest'ultimo però si rapprende in una massa compatta, che aderisce facilmente al fondo del pallone e non dà risultati costanti all'analisi, probabilmente perchè, in proporzioni varie, trattiene il primo termine di questi prodotti di addizione.

Lavato il prodotto della reazione ripetutamente con etere e disseccato a pressione ridotta, all'analisi dà i seguenti risultati:

Sostanza impiegata:

gr. 0,2253: CO_2 0,5295: H_2O 0,0972.
gr. 0,4022: Ag Br 0,1790.
gr. 0,3964: $Mg_2P_2O_7$ 0,1150.
gr. 0,2882: N cc. 16,00 a 12° di temperatura e 761 mm. di pressione.

	Trovato %	Calcolato per $C_{24}H_{19}N_2MgBr$
C	64,09	65,52
H	4,79	4,32
Br	18,67	18,20
Mg	6,33	5,54
N	6,60	6,38

Altra volta io aveva ottenuto: Mg 5,96; N 6,58; il prodotto quindi è analogo a quello da me preparato.

III. *Composto chinoleico trimolecolare* $(C_9H_7N)_3C_6H_5MgBr$.

Preparato il composto organo-metallico (gr. 4,5 = 1 mol.) in soluzione nell'etere vi aggiunsi tutta in una volta gr. 10 (3 mol.) di chinolina disciolta nel doppio del suo volume di etere anidro agitando fortemente. Si forma quasi istantaneamente, con pochissimo sviluppo di calore, una polvere giallastra, che raccolta, dopo il solito lavaggio all'etere e disseccamento a pressione ridotta, dà all'analisi i seguenti risultati:

Sostanza impiegata:

gr. 0,3512: CO_2 0,8790; H_2O 0,1519.
gr. 0,3622: Ag Br 0,1272.
gr. 0,3587: MgO 0,0290.
gr. 0,4042: N cc. 25,80 a 10° di temperatura e 757 mm. di pressione.

	Trovato %	Calcolato per $C_{33}H_{26}N_3MgBr$
C	68,25	69,63
H	4,80	4,57
Br	14,93	14,06
Mg	4,87	4,28
N	7,62	7,40

È una sostanza molto alterabile ed anche lasciata nel vuoto si rapprende alla superficie in una massa spugnosa giallo-verdastra. È insolubile in tutti i solventi neutri, e l'acqua la decompone con formazione di chinolina, benzina, magnesia e bromuro di magnesio.

IV. *Azione di quattro molecole di chinolina sul bromuro di magnesio-fenile.*

Aggiungendo tutta in una volta gr. 13 di chinolina (4 mol.) disciolta nel triplo suo volume di etere anidro su gr. 4,5 di bromuro di magnesio-fenile (1 mol.) in soluzione nell'etere, dopo il solito torbido bianco si forma mediante forte agitamento un olio vischioso verde-giallastro, ed un prodotto solido. Lasciato in riposo per circa un'ora ed indi raccolto su filtro il prodotto della reazione così formatosi, messo ad asciugare a pressione ridotta su potassa recentemente fusa e paraffina, dopo poco tempo effiorisce. Analoghi risultati ho ottenuto per i termini ancora superiori che tentai di isolare.

Dirò, infine, come mostrerò nella Nota successiva, che l'azione simultanea di una molecola di piridina e di una di chinolina sul bromuro di magnesio-fenile, conduce ad un prodotto ancora più alterabile dei precedenti, ma che per l'azione dell'acqua non ridà le due basi libere e l'idrocarburo, invece piridina ed α-fenil-chinolina $C_6H_4\begin{cases}N=C\text{-}C_6H_5\\ \quad\quad\quad |\\ CH=CH\end{cases}$.

Chimica-fisica. — *Variazioni fisico-chimiche del siero durante l'azione dell'alcool e degli anestetici.* Nota dei dott. G. Buglia ed I. Simon [1], presentata dal Socio L. Luciani.

È molto tempo che in farmacologia si fa distinzione netta fra azione e tossicità fisica, azione e tossicità chimica dei farmaci; ma tranne rari casi, la tossicità fisica è poco studiata e meno ancora lo sono quelle modificazioni fisico-chimiche, talora molto complesse, che i farmaci, sia direttamente che indirettamente, producono nell'intero organismo e nelle varie parti di esso. Pur tuttavia lo studio farmacologico, fatto in base alle leggi fisico-chimiche delle soluzioni, acquista oggi un aspetto ed importanza grandissima e ci permette di trovar la ragione di molti fatti finora inesplicati, e di prevederne molti altri.

Per questo abbiamo creduto opportuno di fare, con l'indirizzo ora detto, uno studio farmacologico sull'alcool e successivamente sugli anestetici.

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Farmacologia sperimentale della R. Università di Parma, diretto dal prof. Sabbatani.

Infatti, considerando che l'alcool viene rapidamente assorbito e passa nel sangue, dove permane a lungo e spesso in grande quantità, era lecito prevedere che dovesse aumentarne la concentrazione molecolare, la pressione osmotica ed il valore crioscopico, analogamente a quello che fa in acqua (1) ed in presenza di soluzioni saline; e d'altro lato, considerando che l'alcool forma nel sangue un liquido idroalcoolico, era lecito supporre che dovesse modificare la dissociazione dei sali del plasma, come fa nelle soluzioni saline (2).

Infine era lecito prevedere che l'alcool, per l'azione ben nota precipitante sulle albumine, anche in piccola quantità, potesse produrre modificazioni profonde nella costituzione del siero, variarne la viscosità e la coagulabilità al calore, molto più che anche le soluzioni saline in acqua pura variano di viscosità per aggiunta di alcool.

Ma se veramente l'alcool assorbito può determinare molte e forti variazioni delle proprietà fisiche del siero e modificazioni chimiche dei colloidi suoi, è lecito ritenere che queste non saranno indifferenti per la funzione di tutti gli organi. Da ciò si comprende qnanto interesse presenti questo studio: rispetto alle modificazioni che negli organi si produrranno in un momento successivo come conseguenza delle variazioni del sangue, rispetto alle alterazioni funzionali che si hanno nelle varie forme di avvelenamento per alcool, rispetto all'importanza biologica dell'alcool stesso. Pare anzi che lo studio fisico-chimico delle variazioni apportate dall'alcool nel siero possa mostrarci dei momenti patogenetici nuovi per le manifestazioni tossiche, funzionali ed anatomiche che si producono nelle varie forme di avvelenamento per alcool. A questo proposito ricorderemo che Sabbatani propende a credere che esista una sproporzione fra le attitudini chimiche della molecola dell'alcool e le azioni farmacologiche gravi e molteplici che produce, come pareva veramente sproporzionata la tossicità grande dell'ossalato di sodio, rispetto alla costituzione e proprietà chimiche della molecola sua, quando non ancora si sapeva che la tossicità dell'ossalato dipende dalla precipitazione dei sali di calcio, indispensabili per tutte le funzioni organiche. Fu per consiglio suo che noi intraprendemmo queste ricerche.

Per queste ricerche abbiamo fatto una prima serie di esperienze in vitro sul siero cui aggiungevamo di confronto determinate quantità di acqua o di alcool; poi una seconda serie di esperienze sui cani che sottoponemmo

(1) R. Pictet und Altschul, *Die Gefrierpunkte von verschiedenen Flüssigkeitsgemengen.* Zeitschrift f. Physikalische Chemie, XVI, 1895, 18-23. — Raoult I. M., *Ueber Prazisionkryoskopie sowie einige anwendungen derselben auf Wässerige Lösungen.* Zeitschrift f. Physik. Chemie, XXVII, 1898, 617-61.

(2) Jones, Bingham und Mc Master, *Ueber Leitfähigkeit und innere Reibung von Lösungen gewisser Salze in den Lösungsmittelgemischen: Wasser, Methylalkohol, Athylalkohol und Aceton.* Zeit. f. Physik. Chemie, Bd. LVII, 1906, 193-243.

a salassi successivi per vedere come questi da soli modificassero le costanti fisiche del siero; infine praticammo altre serie di ricerche, pure sui cani, nei quali, giovandoci di successive sottrazioni sanguigne, studiavamo ancora come variassero le costanti fisiche del siero durante e dopo l'azione farmacologica dell'alcool, dell'etere e del cloroformio.

Volgemmo il nostro studio sempre alle costanti che seguono:

a) *Densità.* La determinammo mediante un picnometro di Sprengel modificato da Ostwald.

b) *Viscosità.* Adoperammo il viscosimetro di Ostwald. La quantità di liquido posta nel viscosimetro fu sempre di due centimetri cubici; avemmo cura di servirci in tutte le esperienze dello stesso apparecchio che veniva immerso nel termostato, sempre a 30°, 20 minuti prima della determinazione. In esso il tempo di deflusso dell'acqua distillata a 30° era di 90^s.

c) *Coagulabilità.* Col metodo e coll'apparecchio di Sabbatani e Buglia (1) ottenemmo le curve di coagulazione al calore. Non potendo nelle tabelle riportare l'ingombrante serie di determinazioni, abbiamo dato la coagulabilità comparata riferendoci alla temperatura necessaria per ottenere la coagulazione in 30^m; per la qual cosa, tracciate le curve, abbiamo ottenuto questo valore servendoci dell'ordinata che corrisponde al suddetto tempo, segnato sull'asse delle ascisse.

d) *Concentrazione molecolare.* Ci servimmo dell'apparecchio Beckmann.

e) *Conduttività elettrica specifica.* Il metodo fu quello ben noto di Kolrausch: la celletta veniva immersa nel termostato Ostwald a 30°, 20 minuti prima della determinazione.

In tutte queste ricerche ci attenemmo con scrupolo alle regole dai singoli autori raccomandate.

Serie I: Miscele di siero di sangue e di acqua.

Per queste ricerche adoperammo siero di sangue estratto il 24 maggio 1906 da un cavallo ♂ di anni 7 mediante salasso della vena giugulare destra. Il sangue, raccolto asetticamente, diede abbondante siero che, decantato dopo 48 ore dalla presa e distribuito colle debite cautele in provette sterili, coperte da un tappo imparaffinato, era limpidissimo, di colore giallo-oro ed aveva reazione alcalina. Venne conservato alla temperatura ambiente che oscillava fra i 20° ed i 25°.

Avemmo cura di sperimentare pochi giorni dopo il salasso quando secondo le ricerche di uno di noi l'invecchiamento non aveva portato ancora modificazioni sensibili delle proprietà fisico-chimiche del siero (2).

(1) Sabbatani e Buglia, *Velocità di coagulazione al calore di liquidi albuminosi.* Archivio di Fisiologia, vol. III, fasc. I, pp. 154-163.

(2) Buglia G., *Variazioni fisico-chimiche del siero di sangue durante l'invecchiamento.* Archivio di Fisiologia, vol. IV, fasc. I, 1906, pp. 56-66.

Ad ogni ricerca facevamo sempre precedere una centrifugazione di mezz'ora. Passavamo poi alla preparazione della miscela in volume, servendoci di burette per analisi chimica, graduate al decimo di centimetro cubico; dai volumi, in base alla densità, calcolavamo i rapporti ponderali.

Dopodichè incominciavamo subito gli esperimenti, i risultati dei quali raccogliamo nella seguente Tabella (I).

TABELLA I.

Numero progressivo	DATA	Quantità contenuta in 100 di miscela		Densità a 25°	Tempo di deflusso a 30°	Temperatura di coagulazione in 30′	Δ	$\chi \times 10^5$ a 30°
		di siero gr.	di acqua gr.					
1	25 maggio 1906	100	—	1.0267	2′ 25″.4	66.4	0.544	1342
2	26 » »	96.34	3.66	1.0261	2.22.8	67	0.524	1310
3	27 » »	95.12	4.88	1.0249	2.20.6	67.5	0.519	1283
4	28 » »	90.23	9.77	1.0233	2.17.8	67.9	0.487	1229
5	29 » »	85.33	14.67	1.0223	2.13.9	68.2	0.451	1173

SERIE II: Miscele di siero di sangue e di alcool.

In questa seconda serie di esperimenti adoperammo lo stesso siero che ci servì per le precedenti ricerche.

Le esperienze furono fatte presso a poco negli stessi giorni. L'alcool fu da noi stessi ridistillato sulla calce ed aveva la densità di 0,7891 alla temperatura di 24°.5.

Anche qui, dopo che il siero aveva subìta una centrifugazione di mezz'ora, facevamo la miscela in volume con burette graduate e, dai rapporti volumetrici, in base alla densità, calcolavamo i rapporti ponderali.

Nella seguente tabella (II) sono riportati i dati ottenuti.

TABELLA II.

Numero progressivo	DATA	Quantità contenuta in 100 di miscela		Densità a 25°	Tempo di deflusso a 30°	Temperatura di coagulazione in 30′	Δ	$\chi \times 10^5$ a 30°
		di siero gr.	di alcool gr.					
1	25 maggio 1906	100	—	1.0267	2′ 25″.4	66.4	0.544	1342
2	29 » »	99.23	0.77	1.0245	2.29	—	0.934	1296
3	26 » »	97.09	2.91	1.0213	2.39	—	—	1198
4	27 » »	96.11	3.89	1.0180	2.42.7	62.3	2.229	1141
5	28 » »	92.13	7.87	1.0106	3. 3.3	58.5	3.791	975
6	29 » »	88.06	11.94	1.0031	3.27.6	53.8	—	823

Serie III: Salassi ripetuti in cane normale.

Per questa esperienza scegliemmo un grosso cane di Kg. 27.500 che da molti mesi tenevamo in laboratorio e si trovava in ottime condizioni di salute.

Il 15 giugno 1906, essendo l'animale digiuno da 14 ore, alle 9 lo legammo sull'apparecchio di contenzione ed isolammo la vena femorale destra (1).

9.h11m. Salasso di cmc. 130 circa.
9. 34m. » » » »
10. 28m. » » » »

Il sangue fu lasciato coagulare spontaneamente alla temperatura ambiente: dopo un certo tempo, che si aggirò in media intorno alle 25 ore, decantammo il siero che sottoponemmo a centrifugazione per mezz'ora, come nelle esperienze in vitro, e procedemmo in seguito alle ricerche, i risultati delle quali raccogliamo nella seguente Tabella (III).

Tabella III.

Numero progressivo	Data del salasso	Quantità di sangue estratto ad ogni salasso in cmc.	Distanza da un salasso al precedente in minuti primi	Tempo del salasso alla presa del siero in ore	Caratteri del siero	Densità	Tempo di deflusso a 30°	Temperatura di coagulazione in 30'	Δ	$\chi \times 10^5$ a 30°
1	15 luglio 1906	130	—	22	rosso, lievemente opalescente	1.0286	2.44.2	65.2	0.598	1382
2	» » »	130	23′	24	limpido, rosso vivo	1.0287	2.44.6	65.5	0.592	1386
3	» » »	130	54′	28.30′	roseo, lievemente opalescente	1.0272	2.37.3	66.8	0.595	1399

Serie IV: Esperienze coll'alcool sul cane.

Ci servimmo di un grosso cane di Kg. 29.000 che già da tempo tenevamo in laboratorio e godeva salute eccellente.

Il 4 giugno 1906, essendo il cane digiuno da 10 ore, alle 17.15m gli praticammo un salasso di circa cmc. 130 dalla vena g. s. (salasso 1°).

Il 18 giugno l'animale si manteneva sempre in ottime condizioni, e non aveva tocco cibo o bevanda da 16 ore; alle 12.32m gli introducemmo nello stomaco, mediante sonda, cmc. 193 di una miscela fatta con cmc. 77

(1) In queste esperienze sul cane ed in tutte le altre che seguono, i salassi venivano praticati asetticamente ed il sangue raccolto in recipienti sterilizzati, nei quali veniva lasciato coagulare.

di acqua distillata e cmc. 116 di alcool (60 %). L'alcool era quello stesso che ci servì per le esperienze in vitro.

12^h50^m. — Il cane sta bene.
13 00. — Lieve incertezza nei movimenti.
13 20. — Ha andatura atassica.
13 30. — Quando si sforza di girare cade facilmente.
13 45. — Temperatura rettale 39°.2.
13 56. — Tenta di levarsi ritto sulle zampe ed appena in piedi cade al suolo.
14 13. — È in istato di dormiveglia: sensibilità e riflessi deboli e tardi.
14 40. — Introduciamo nello stomaco altri 193 cmc. di soluzione c. s.
15 20. — Profondamente depresso, incosciente: i riflessi persistono, sebbene debolissimi. Il respiro è puramente diaframmatico.
15 35. — Pratichiamo un salasso della v. g. d. (circa cmc. 130, salasso 2°). Il cane dà qualche raro, debolissimo lamento.
16 20. — È abolito il riflesso nasale sul respiro: anche il riflesso oculo-palpebrale è quasi interamente abolito.
16 40. — Temp. rettale 37°. Il riflesso oculo-palpebrale è scomparso.
16 50. — Salasso della vena f. d. (circa cmc. 130: salasso 3°).

19 giugno 1906:

8^h00^m. — Profondamente depresso: riflessi oculo-palpebrali debolissimi.
10 00. — È tornata la respirazione toracica.
10 30. — Salasso della vena f. s. (circa cmc. 130: salasso 4°).
18 00. — Eccitato fa qualche movimento ma è incapace di rimettersi ritto sulle zampe.

20 giugno 1906:

80^h0^m. — È in grado di levarsi dal suolo e di girare. Beve cmc. 200 di acqua e rifiuta ogni altro alimento.
15 50. — Salasso della v. g. d. di circa 130 cmc. (salasso 5°).

Il sangue ottenuto dai varî salassi venne lasciato coagulare spontaneamente alla temperatura ambiente. Dopo circa 22 ore in media, decantammo il siero, lo centrifugammo per mezz'ora e passammo alle prove i cui risultati sono raccolti nella Tabella IV.

Tabella IV.

Numero progressivo	Data dei salassi	Quantità di sangue estratta ad ogni salasso in cmc.	Distanza di un salasso dal precedente in minuti primi	Tempo dal salasso alla presa del siero in ore	Caratteri del siero	Densità	Tempo di deflusso a 30°	Temperatura di coagulazione in 30′	A	$\chi \times 10^5$ a 30°	OSSERVAZIONI			
											Stato dell'animale	Riflessi	Respiro	Temp. rettale
1	4 giugno 1906	130	—	21.15 m	limpido, roseo	1.0280	2.34.4 m s	70.1	0.590	1416	normale	—	toracico	39
2	18 » »	130	—	22	roseo, lievemente opalescente	1.0254	2.34.4	68.5	0.809	1364	paralisi	debolissimi	diaframmatico	—
3	18 » »	130	75′	23.10	roseo, lievemente opalescente	1.0237	2.27	70.6	0,903	1344	paralisi	aboliti	diaframmatico	37
4	19 » »	130	1060	21.50	roseo, lievemente opalescente	1.0251	2.31.4	70.2	0.750	1347	paralisi	deboli	toracico	37.5
5	20 » »	130	1760	22.10	più roseo del precedente, quasi limpido	1.0251	2.31.8	72.9	0.550	1329	normale	normali	toracico	—

Quest'animale ebbe in tutto cmc. 232 di alcool, che aveva la densità di 0,7891 a 24°,5 e pesava perciò gr. 183,07; ebbe quindi gr. 6,31 per Kg. corporeo.

Serie V: Esperienze coll'etere sul cane.

Adoperammo un grosso cane di Kg. 28.000 che da molto tempo avevamo in laboratorio e stava benissimo.

Il 21 giugno 1906, essendo il cane digiuno da ore 14, alle 9.38^m pratichiamo un salasso di cmc. 130 circa dalla vena giugulare d. (salasso 1°). Poi incominciamo subito a somministrare etere mediante inalazione per la via polmonare.

Alle 10.3^m l'animale presenta risoluzione muscolare completa, abolizione dei riflessi oculo-palpebrali; perciò con un secondo salasso prendiamo altri 130 cmc. di sangue (salasso 2°) e sospendiamo immediatamente l'inalazione.

Alle 10.10^m tornano i riflessi oculo-palpebrali; alle 10.20^m, sciolto l'animale, vediamo che cammina con passo vacillante ed incerto; la coscienza è tornata; la temperatura rettale è 39°.5 alle 10.24^m.

Alle 10.53^m l'animale gira benissimo e pratichiamo un nuovo salasso di cmc. 130 dalla v. g. s. (salasso 3°).

Il sangue venne anche questa volta lasciato coagulare spontaneamente alla temperatura ambiente e dopo 24 ore circa il siero venne decantato e centrifugato per 30^m. In seguito passammo alle prove, i risultati delle quali raccogliamo nella seguente Tabella (V).

Tabella V.

Numero progressivo	Data dei salassi	Quantità di sangue estratto ad ogni salasso in cmc.	Distanza di un salasso dal precedente in minuti primi	Tempo dal salasso alla presa del siero in ore	Caratteri del siero	Densità	Tempo di deflusso a 30°	Coagulabilità in 30'	Δ	$\chi \times 10^5$ a 30°	OSSERVAZIONI			
											Stato dell'animale	Riflessi	Respiro	Temp. rettale
1	21 giugno 1906	130	—	22	limpido, roseo	1.0284	m s 2.37.4	68.4	0.589	1409	normale	normali	normale	39
2	» » »	130	25m	24	limpido, lievemente roseo: odora d'etere	1.0279	2.35.9	67.6	0.606	1378	paralisi generale	aboliti	diaframmatico	—
3	» » »	130	50m	28	limpido, roseo: odora lievemente d'etere	1.0270	2.32.9	69.2	0.598	1418	gira bene	tornati	normale	39.5

Serie VI: Esperienze col cloroformio sul cane.

Ci servimmo di un cane m. di Kg. 23.000 che da 15 giorni era in laboratorio e godeva eccellente salute.

Il 28 giugno 1906, essendo il cane digiuno da ore 14, alle 10.7^{m} facciamo un salasso di cmc. 130 dalla v. g. d.

Alle 10.10^{m} iniziamo la cloroformizzazione mediante inalazione per le vie respiratorie.

Alle 10.25^{m}, ottenuta la risoluzione muscolare completa, l'abolizione dei riflessi oculo-palpebrali, la miosi e diventata la respirazione diaframmatica e superficiale, pratichiamo un secondo salasso dalla stessa vena, sospendendo in pari tempo la cloroformizzazione.

Alle 11.7^{m} sciolto il cane, si leva ritto sulle zampe, ma ricade pesantemente al suolo; alle 11.25^{m} si leva e gira bene.

Alle 11.35^{m} pratichiamo un terzo salasso di cmc. 130 dalla vena giugulare sinistra.

Lasciamo che il sangue coaguli spontaneamente alla temperatura ambiente, poi decantiamo il siero, centrifughiamo per mezz'ora e passiamo alle prove. I risultati di esse si trovano nella seguente tabella (VI).

Tabella VI.

Numero progressivo	Data dei salassi	Quantità di sangue estratto ad ogni salasso in cmc.	Distanza di un salasso dal precedente in minuti primi	Tempo dal salasso alla presa del siero in ore	Caratteri del siero	Densità	Tempo di deflusso a 30°	Temperatura di coagulazione in 30m	Δ	$\chi \times 10^5$ a 30°	OSSERVAZIONI			
											Stato dell'animale	Riflessi	Respiro	Temp. rettale
1	28 giugno 1906	130	—	22	limpido, roseo	1.0269	m s 2.26.9	71.3	0.628	1410	normale	—	normale	38.9
2	" " "	130	18′	24.35m	limpido, roseo	1.0252	2.21	72.1	0.630	1410	paralisi	aboliti	diaframmatico	39.9
3	" " "	130	70′	25.20m	limpido, roseo	1.0248	2.19.5	74.1	0.639	1420	gira bene	ritornati	normale	—

Colla scorta dei dati delle Tabelle I e II disegnammo la figura qui annessa, nella quale le cifre segnate sull'asse delle ascisse corrispondono alle percentuali in peso di alcool o di acqua aggiunti al siero, mentre quelle segnate sull'asse delle ordinate indicano i valori seguenti:

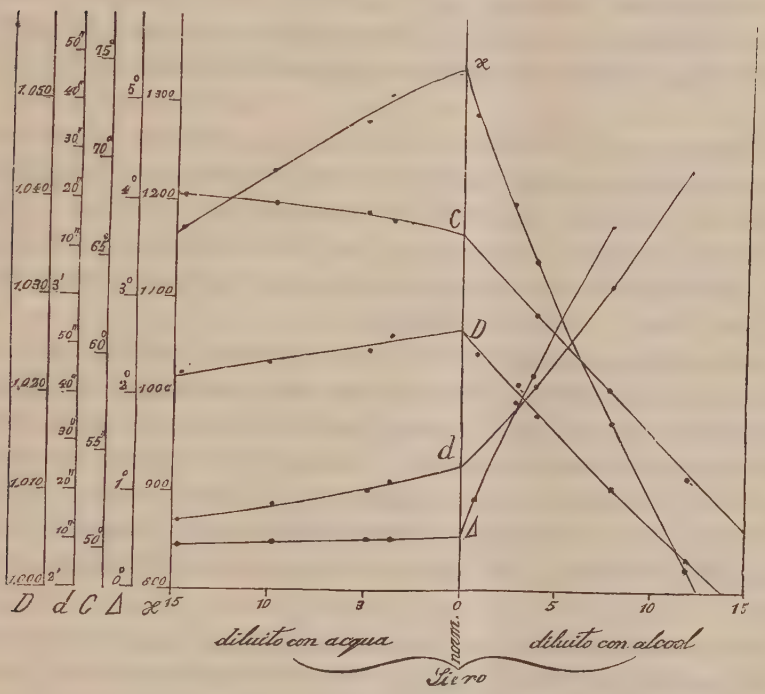
D, la densità a 25°;

d, il tempo di deflusso, a 30°, in minuti primi;

C, la temperatura di coagulazione in gradi centigradi nel tempo di 30 minuti;

Δ, valore crioscopico;

X, la conduttività elettrica specifica a 30°, ($\chi \times 10^5$).



Come era logico prevedere, in quelle esperienze preliminari nelle quali si aggiunge acqua distillata al siero, tutte le costanti fisiche diminuiscono per fatto della diluzione e, dentro i limiti delle nostre esperienze, variano in un modo quasi esattamente proporzionale alla diluzione stessa. Ciò benissimo si vede dalla Tabella I e dalle grafiche corrispondenti, ma queste variazioni sono sempre piuttosto piccole, perchè l'acqua aggiunta a diluire il siero è relativamente poca rispetto alla molta che questo normalmente contiene; sicchè, ad es., quando si era aggiunto al siero acqua in ragione del

10 %, la diluzione dei componenti del siero veniva a variare come 1000 a 1009 (1).

Ben diversa è la cosa quando si aggiunge alcool, poichè con questo non si varia semplicemente la concentrazione dei componenti del siero in quanto se ne altera il volume, ma da un lato si altera profondamente la natura del solvente, che da acquoso diventa idroalcoolico, e dall'altro l'alcool stesso aggiunto in piccola quantità al siero può essere considerato come un corpo nuovo che si scioglie in esso. Per questo le costanti fisiche del siero, a cui si aggiunga alcool, variano in modo diverso le une dalle altre, e quantunque le variazioni siano presso a poco proporzionali alla quantità di alcool aggiunto, sono però enormemente grandi, come chiaramente si rileva dalla Tab. II e dalla figura.

In questi due fatti fondamentali abbiamo una distinzione netta fra l'effetto dell'aggiunta di acqua e quella di alcool, distinzione la quale benissimo è resa evidente dalle grafiche comparate che abbiamo riportato nella figura.

Coll'aggiunta di alcool la densità diminuisce continuamente ed in modo quasi proporzionale all'alcool aggiunto (2). La concentrazione molecolare (Δ) aumenta, ma la conducibilità elettrica invece diminuisce; quella in relazione colle molecole di alcool che si sciolgono nel siero, questa in relazione colla minore dissociabilità elettrolitica dei sali nella soluzione idroalcoolica, che per giunta viene ad essere più diluita.

La viscosità e la coagulabilità invece aumentano parallelamente, come quelle che, verosimilmente, sono espressione di un cambiamento nello stato fisico o chimico dei colloidi, il quale ha per limite la ben nota azione precipitante che su di essi esercita l'alcool; l'aumento di viscosità e coagulabilità è molto forte, quantunque, considerando l'alcool come semplice mezzo di diluizione del siero, dovremmo ottenere piuttosto una diminuzione di queste costanti, corrispondente ad una minore percentuale di colloidi nel liquido idro-

(1) Il siero da noi adoperato, come risulta da nostre determinazioni, contiene gr. 917,8 di acqua °/₀₀ sicchè, nella miscela ponderale fatta con 900 parti di siero e 100 di acqua si ha che l'acqua contenuta in 1000 parti di miscela è:

$$1000 : 917{,}8 :: 900 : x = 826.00$$

826.00 + 100 di acqua aggiunta come diluzione = 926.00.

Da cui:

$$917{,}8 : 926.00 :: 1000 : x = 1009.$$

(2) Da un'altra serie di esperienze che uno di noi pubblicherà prossimamente (Simon I., *Modificazioni fisico-chimiche del siero per aggiunta di alcool*) risulta che questa proporzionalità è solo apparente per piccole aggiunte di alcool, come è il caso delle presenti esperienze, nelle quali a noi interessava precisamente aggiungere poco alcool per restare entro limiti che fossero comparabili con quello che avviene nell'animale vivo sotto l'azione dell'alcool.

alcoolico che si forma, in armonia con quanto le esperienze dirette di diluzione con acqua hanno mostrato già sopra.

Da tutto questo risultano quindi molto chiaramente visibili le modificazioni che l'alcool induce nel siero rispetto alla concentrazione molecolare sua, rispetto alla conducibilità elettrica e dissociabilità dei suoi sali, rispetto al modo d'essere dei colloidi suoi, le quali ampiamente lumeggiano il quadro enormemente complesso e grave delle alterazioni dirette ed indirette che l'alcoolismo acuto e cronico può produrre.

Passando dalle esperienze in vitro a quelle sull'animale vivo, e per dosi altissime di alcool, lo studio si complica enormemente, per ciò che troviamo sommate nel siero due serie di variazioni: quelle che direttamente vi produce l'alcool, sia per la sua presenza, sia per il suo effetto sui componenti del siero, le quali corrispondono a quelle studiate da noi ora in vitro, e quelle variazioni più numerose che si producono come conseguenza della ben nota alterata funzione dei varî organi per l'azione farmacologica dell'alcool.

Dall'esame della Tabella IV rileviamo che, come in vitro, anche nell'animale vivo, man mano che si assorbe alcool ed i fenomeni di alcoolismo si aggravano, la densità diminuisce; risale poi quando, eliminandosi l'alcool, l'azione sua si attenua e scompare; ma la densità non torna alta come in condizioni normali, poichè alla fine dell'esperienza si fa sentire quella variazione di densità, lieve ma costante, che consegue ai semplici salassi, secondo quel che si rileva dalla Tabella III (1).

Come in vitro, anche nell'animale vivo la concentrazione molecolare aumenta e fortissimamente mano mano che l'alcool si assorbe, sicchè da un normale di $\Delta = 0{,}590$ si arriva nel massimo dell'azione a $\Delta = 0{,}903$; diminuisce in seguito quando l'alcool si elimina e tende a tornare al valore normale; questo è un fatto molto importante che dev'essere tenuto in gran conto nell'azione diuretica dell'alcool.

La conducibilità elettrica specifica pure si comporta in questi esperimenti come in vitro e varia in senso opposto alla concentrazione molecolare: diminuisce fortemente in tutta la fase progressiva dell'azione farmacologica, ma nella fase regressiva non ritorna così presto al valore normale, come la concentrazione molecolare; e ciò forse sta in relazione colla eliminazione dei sali che si ebbe durante tutto il periodo sperimentale, mentre a compensare

(1) La diminuzione della densità da noi osservata sul siero trova riscontro nei fatti osservati da Bizzozzero e Sanquirico (i quali dopo il salasso trovavano nel cane una complessiva diminuzione delle sostanze solide) e da Benedicenti (che dopo il salasso rilevò, pure nel cane, una diminuzione del residuo secco). Bizzozzero G. e Sanquirico C., *Sulle variazioni di composizione del siero dopo il salasso.* Atti R. Accademia delle Scienze di Torino, vol. XVI, 1880-81, pp. 226-29; Benedicenti A., *Sui mutamenti fisico-chimici del sangue nelle variazioni della pressione sanguigna.* Archivio di Fisiologia, vol. I, 1904, pp. 403-409.

la concentrazione molecolare bastava, come osserva Bottazzi in altri casi, la produzione di molecole non elettrolitiche, come ad esempio l'urea (1).

Per la viscosità invece non possiamo affermare nulla di preciso, perchè questa costante, mentre secondo quanto ci hanno appreso le esperienze in vitro coll'alcool dovrebbe crescere, per azione dei salassi invece tende a diminuire, come risulta dalla Tabella II (2), e non sappiamo poi come su di essa vengano ad influire le variazioni funzionali delle varie parti dell'organismo durante l'azione dell'alcool. Pare che la risultante dei varî fattori che intervengono simultaneamente determini una diminuzione della viscosità al momento della massima azione, la quale diminuzione tende poi a scomparire coll'azione stessa. Nella letteratura esistono esperienze sul sangue defibrinato in vitro (Haro) (3) e sul sangue circolante (Burton-Opitz) (4); questi autori trovano entrambi che l'alcool produce un aumento della viscosità, ma le loro esperienze evidentemente non sono comparabili colle nostre perchè l'aumento di viscosità nelle condizioni loro può dipendere da modificazioni che l'alcool porta sugli elementi corpuscolari del sangue e da altre cause. Neppure nulla di preciso si può concludere rispetto alla coagulabilità, la quale mentre nelle esperienze in vitro aumenta parallelamente alla viscosità, qui nell'animale vivo si mostra oscillante come questa. E forse ciò avviene per le stesse ragioni che abbiamo ricordato per la viscosità, inquantochè la variazione apportata direttamente sul siero è mascherata dall'influenza dei salassi (Tab. II). Infatti, quando l'influenza dei salassi non poteva essere visibile, e precisamente subito dopo l'introduzione dell'alcool, la coagulabilità era fortemente aumentata.

Etere e cloroformio. — In queste esperienze, in cui i varî salassi si corrispondono per tempo e son fatti a non molta distanza uno dall'altro, la densità diminuisce sempre, analogamente a quello che abbiamo constatato per l'alcool nell'animale vivo e come avviene anche nelle esperienze di semplici salassi in cane normale. Qui però le variazioni sono molto più piccole che per l'alcool e si possono ritenere numericamente eguali e solo dipendenti dal salasso, poichè laddove i cani erano di peso quasi eguale (27,500 quello adoperato per i semplici salassi, 28,000 l'altro che servì per

(1) Bottazzi F., *Sulla regolazione della pressione osmotica negli organi animali.* Archivio di Fisiologia, vol. III, 1907, pp. 416-46, 495-506, 547-57.

(2) Su questo argomento ci sono note solamente ricerche sul sangue: Burton-Opitz R., *Ueber die Veränderung der Viscosität der Blutes unter dem Einfluss verschiedener Ernährung und experimentelle Eingriffe.* Arch. für d. gesamte Physiol. LXXXII, 1900, p. 447; Zanda G. B., *Glucosio, urea e viscosità del sangue sotto l'azione di alcuni diuretici.* Archivio di Farmacologia e Terap., vol. XII, fasc. VI, 1906.

(3) Haro M., *Sur l'écoulement du sang par des tubes de petit calibre.* Compt. Rend. de l'Acad. d. Sciences, LXXXIII, 1876, 696-98.

(4) Burton-Opitz R., *The changes in the viscosity of the blood produced by alcool.* Journal of Physiol., vol. XXXII, 1904, pp. 8-17.

l'esperienza con etere) la differenza di densità fu di 0,0014 e fu poi maggiore, 0,0021, nel cane più piccolo di Kg. 23,000, che servì per il cloroformio.

Nella letteratura esistono alcune ricerche sulle variazioni della densità per effetto dell'etere (1) e del cloroformio (2) le quali furono eseguite sul sangue intero, ma i risultati sono incerti e talora poco attendibili per il metodo sperimentale adoperato. La variazione di densità è infatti data dalla somma algebrica delle variazioni che dipendono contemporaneamente da mutamenti di densità del plasma, da variazioni numeriche dei globuli rossi e dei globuli bianchi e probabilmente anche dalla tecnica sperimentale per quelle variazioni che seguono a semplici sottrazioni sanguigne, inevitabili per queste indagini; e dai fatti che possediamo, non pare che tali ricerche abbiano dato miglior risultato quando furono associate alla conta dei globuli rossi. Riguardo alla viscosità quantunque per le ragioni dette a proposito dell'alcool poco assegnamento possiamo fare sulle sue variazioni, pure si osserva che il tempo di deflusso nelle esperienze coll'etere e col cloroformio diminuisce. Si nota inoltre che tanto nell'esperienza col cloroformio, che in quella di confronto colle semplici sottrazioni sanguigne, le variazioni della densità e del tempo di deflusso totali sono fra loro proporzionali, mentre poi per l'etere la diminuzione nel tempo di deflusso apparirebbe un po' minore di quella che dovrebbe dipendere dal semplice salasso, e ciò probabilmente sta a testimoniare un'azione diretta dell'etere, la quale analogamente a quello che abbiamo bene potuto osservare in vitro coll'alcool opererebbe in senso opposto al salasso.

Se guardiamo alla letteratura troviamo che la maggior parte delle ricerche venne eseguita sul sangue (3) epperò, a parte il valore molto limitato di determinazioni viscosimetriche fatte sul sangue, non sono comparabili colle nostre. Notiamo che, analogamente a quanto noi vedemmo per l'alcool in vitro, Haro avrebbe trovato che il cloroformio ritarda pure in vitro il deflusso del siero.

Nelle esperienze con cloroformio la coagulabilità va diminuendo in modo poco diverso da quello che il semplice salasso può fare: nelle esperienze coll'etere invece troviamo che, al secondo salasso, quando l'azione dell'etere è massima, la coagulabilità anzichè diminuire è aumentata (ed in questo abbiamo un fatto analogo a quello osservato con alcool) e solo al 3° salasso si dimostra diminuita, ma di pochissimo.

(1) Burton-Opitz R., *A comparative study in the viscosity of the blood.* Amer. Journ. of Physiology, VII, 1903, 243-60; *The change in the viscosity of the blood during narcosis.* Jour. of Physiol., XXXII, 1905, 385-89.

(2) Oltre al precedente lavoro di Burton-Opitz, v. Baccarani-Solimeni U., *L'ematologia della cloronarcosi.* La Clinica Chirurgica, Anno X, 1902, pp. 237-61, 337-60.

(3) Ewald, *Ueber die Transpiration des Blutes.* Arch. für Anath. und Physiol. 1877; Haro M., l. cit.; Burton-Opitz R., *The change in the viscosity of the blood during narcosis.* Journ. of Physiol., XXXII, 1905, 385-89.

Rispetto poi alla concentrazione molecolare del siero, mentre nelle nostre esperienze di controllo col semplice salasso si può ritenere che non variasse, essendovi differenze numeriche troppo piccole ed oscillanti (Tab. III), ed in questo i nostri risultati si accordano con quanto era già noto (1), invece cogli anestetici, cloroformio ed etere, analogamente a quello che abbiamo osservato coll'alcool, tende ad aumentare sensibilmente. Ed a questo proposito è bene osservare che, in relazione colla intensità dell'azione farmacologica dell'alcool, etere e cloroformio, mentre a produrre anestesia profonda occorre un gran numero di molecole di alcool, un numero molto minore di molecole di etere e minore ancora di cloroformio, le variazioni della concentrazione molecolare (Δ), che al momento della massima azione abbiamo osservato in confronto al normale, erano precisamente molto grandi coll'alcool (0,313), ben manifeste coll'etere (0,017), piccolissime col cloroformio (0,002). E queste variazioni della concentrazione molecolare, sia per l'alcool che per l'etere, tendono a scomparire collo scomparire dell'azione loro quando si eliminano, perchè prescindendo da quella porzione di essi che abbandona l'organismo immutata, ossidandosi nell'organismo producono acqua e CO_2, di cui quella per le ragioni dette a pag. 12 ben poco fa variare le costanti fisiche e questa si elimina coll'aria espirata. Col $CH\,Cl_3$ invece la variazione della concentrazione molecolare, che come abbiamo visto è piccolissima al momento della sua azione farmacologica massima, si accentua di più quando l'anestesia è scomparsa. Perciò non può essere riferita esclusivamente alle molecole dell'anestetico assorbito e circolante nel sangue, ma probabilmente a modificazioni di ricambio organico o di secrezione od anche a trasformazioni che la molecola del cloroformio subisce nell'interno dell'organismo poichè, a differenza dell'alcool e dell'etere, accanto ad un po' di acqua e di CO_2 lascia per ogni molecola 3 atomi di cloro che passano allo stato salino.

Infine la conduttività elettrica specifica per opera di salassi successivi va aumentando sempre, benchè in misura lieve, secondo quel che già era noto (2) e che pur risulta dalle nostre esperienze, mentre abbiamo visto che l'alcool, tanto in vitro che nell'animale vivo, la diminuisce fortemente. Ora, diminuisce pure quando l'azione dell'etere è massima, ma non si rileva piú alcuna variazione sensibile col cloroformio anche ad anestesia profonda ed in questo le nostre ricerche confermano quelle di Benedicenti (3). Ma mentre

(1) Fano e Bottazzi, *Sur la pression osmotique du sérum du sang et de la lymphe en différents conditions de l'organisme.* Arch. Ital. de Biol., Tom. XXVI,1896, pp. 45-61.

(2) Benedicenti A., *Sui mutamenti fisico-chimici del sangue nelle variazioni della pressione sanguigna.* Archivio di Fisiologia, vol. I, 1904, pp. 403-409.

(3) Benedicenti A., *Sui mutamenti fisico-chimici del sangue arterioso e venoso nelle variazioni della pressione sanguigna.* Archivio di Fisiologia, volume III, 1906, pp. 309-316. In questo secondo lavoro l'A., che si serviva del cloroformio per studiare le variazioni fisico-chimiche del sangue durante gli abbassamenti di pressione, non tro-

la diminuzione coll'alcool durava molto a lungo, anche quando l'alcool era eliminato, coll'etere invece scompare rapidamente assieme all'anestesia, forse in relazione colla breve durata dell'esperimento e tende poi a salire più alta del normale; il che si osserva pure col cloroformio.

Conclusioni e deduzioni.

Sotto l'azione dell'alcool si osservano nel siero sanguigno dei cani variazioni fisico-chimiche che corrispondono perfettamente a quelle che si rilevano sperimentando in vitro. Così troviamo una diminuzione della densità, un aumento molto forte nella concentrazione molecolare ed una diminuzione pure assai ragguardevole della conducibilità elettrica. Specialmente queste due ultime variazioni sono di un' importanza grande e crediamo finora non considerate nell'azione farmacologica dell'alcool. Basterebbe a questo proposito che noi ricordassimo le leggi dell' isotonia dei liquidi dell'organismo ed i valori fisiologici relativamente costanti che si hanno per la pressione osmotica e per la conduttività elettrica del sangue.

Queste variazioni fisico-chimiche apportate dall'alcool appaiono ancora più gravi quando si consideri che, mentre per solito in condizioni fisiologiche coll'aumento della concentrazione molecolare si ha anche un aumento della conduttività elettrica, qui invece le variazioni avvengono in senso opposto producendo quindi un disquilibrio assai grave. E resta del massimo interesse studiare come a questo disquilibrio nei liquidi circolanti debba seguire necessariamente un disquilibrio nei protoplasmi; quale nesso esista fra tali probabili alterazioni fisico-chimiche di questi ultimi e le alterazioni funzionali nell'alcoolismo acuto e cronico; quale nesso esista fra l'alterato metabolismo e le alterazioni anatomiche che nella forma cronica si producono, non essendo ormai più lecito considerare l'alcoolismo semplicemente come azione chimica della molecola $C_2 H_5 OH$.

Queste variazioni sono così forti che potrebbero essere sfruttate in caso di diagnosi clinica o medico-legale, analogamente a quello che si fece mediante la crioscopia per la diagnosi medico-legale di annegamento in acqua dolce o di mare (1).

Risulta infine dalle nostre ricerche che l'etere ed il cloroformio producono variazioni fisico-chimiche di poco rilievo nel siero sanguigno degli animali anestetizzati e che queste variazioni, già assai piccole coll'etere, diventano assolutamente trascurabili col cloroformio, il quale perciò da questo punto di vista potrebbe considerarsi meno dannoso.

---

vava per narcosi di breve durata, com'è il caso nostro, modificazioni apprezzabili della conduttività elettrica specifica del siero.

(1) Carrara M., *La crioscopia del sangue nella diagnosi medico-legale della morte per annegamento.* Archivio per le Scienze Mediche, vol. XXV, 1901, pp. 71-76.

Fisiologia. — *Velocità di eliminazione dei prodotti della fatica e loro influenza sulla contrazione dei muscoli.* Nota del prof. Ugolino Mosso, presentata dal Socio A. Mosso.

Nella precedente Nota (1) ho dimostrato che durante la digestione si sviluppano veleni deprimenti dei muscoli. Questi veleni scompaiono rapidamente dall'organismo, ed i loro effetti dipendono dalla qualità e dalla quantità degli alimenti. Non saprei dire se essi siano distrutti od eliminati. Il loro comportamento ed il rapido ristabilirsi dei muscoli lasciano supporre che siano della stessa natura di quelli che si sviluppano nella fatica.

I veleni della fatica furono studiati nella Scuola di fisiologia di Torino ed in altri Laboratori; qui devo solo ricordarli, perchè soggetto di questo mio studio sono quei prodotti della fatica che quasi sfuggono alla nostra osservazione. Quando ero allievo del Laboratorio di fisiologia dell'Università di Torino, studiai l'influenza della fatica sulla temperatura del mio corpo e di quello degli animali (2). Erano fatiche eccessive che talora produssero in me una febbre di due giorni, e nei cani fenomeni di avvelenamento ed ipotermia. Spinta a tal punto la fatica può sorgere il dubbio che non siano più i suoi veleni che producono l'ipertermia o l'ipotermia ed altri fenomeni, ma le alterazioni avvenute nelle funzioni organiche. Persuaso che i veleni della fatica sono labili e fugaci, mi proposi di mostrarlo sperimentalmente. Nel 1894 feci delle esperienze nel mio Laboratorio di Genova e presi parte con mio fratello alla Spedizione scientifica sul Monte Rosa. Pubblico alcune di quelle esperienze.

Esperienza prima. — *Curve normali.* Il giorno 29 luglio 1894 la spedizione si trovava accampata a 2515 metri sulla strada del Monte Rosa nella località denominata Alpe Indra. Io ero riposato, a parecchie ore dal pasto. Alle ore 17.51^m, e successivamente ogni 4 minuti per sette riprese, feci la curva della fatica, colla mano destra e con 4 kgr. fino ad esaurimento. Ottenni i seguenti ergogrammi del valore di kgrm.: 3,220; 2,712; 2,672; 1,972; 1,940; 1,780; 1,512, in tutto kgrm. 15,808. (Vedi figura prima, grandezza naturale. I tracciati delle esperienze fatte sul Monte Rosa venivano scritti sopra un foglio di carta bianca steso su di una tavoletta che si avanzava ad ogni sollevamento del peso).

Questa esperienza rappresenta il successivo diminuire della forza del mio dito medio, con quattro minuti di riposo fra curva e curva. Scelsi questo intervallo di tempo per poter stabilire con maggiore approssimazione il tempo che impiega il muscolo a riacquistare il suo massimo di attività.

(1) Rendiconti R. Acc. dei Lincei 1° sem. 1907, fasc. 3°. 351.

(2) Ugolino Mosso, *Influenza del sistema nervoso sulla temperatura animale.* Giornale della R. Accademia di medicina di Torino, 1885.

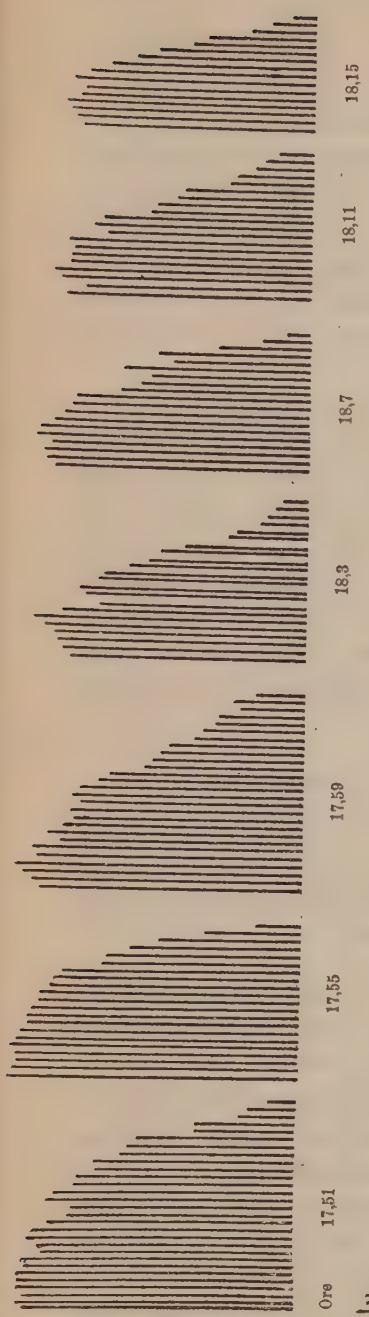


Fig. 1. — Curve normali.

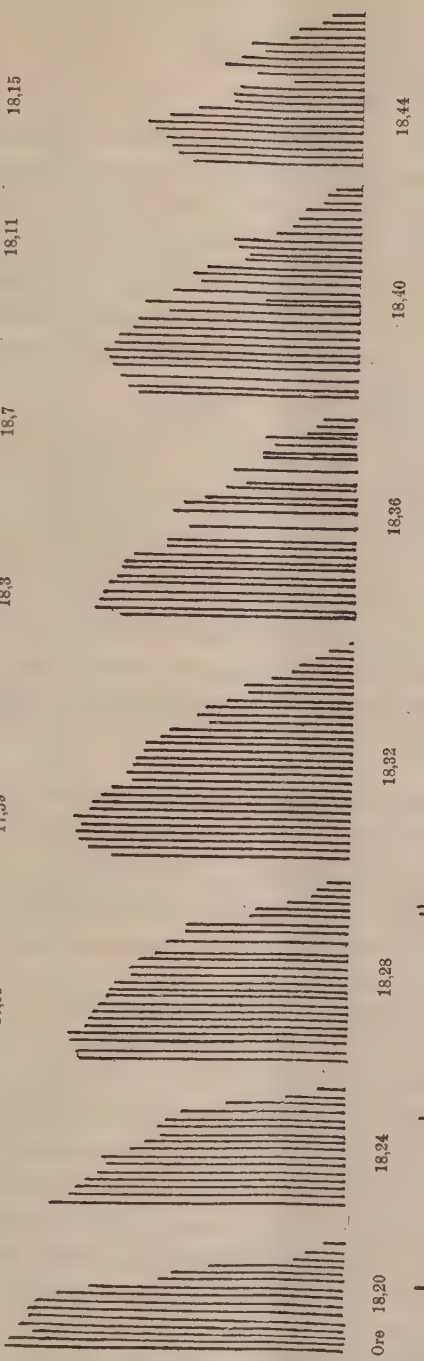


Fig. 2. — Curve dopo una marcia di 4 ore.

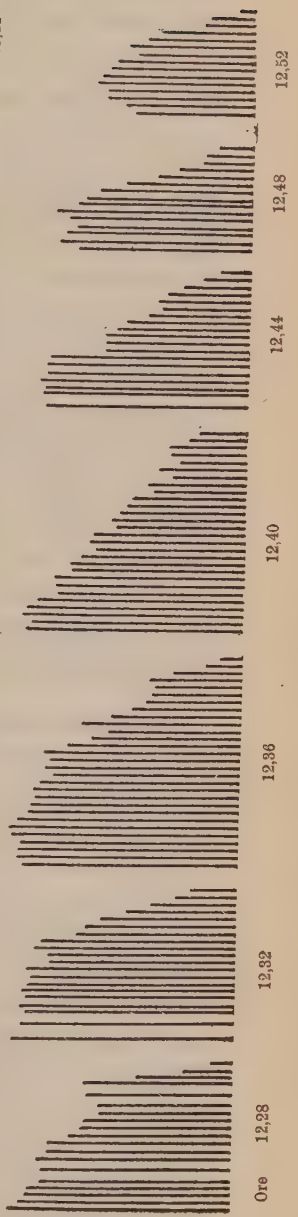


Fig. 3. — Curve dopo una marcia di ore 2.28^{m}.

Esperienza seconda. — *Marcia di 4 ore a 2515 metri.* Il giorno 28 luglio 1894, dopo aver camminato per la montagna dalle ore quattordici, ed essere disceso al lago Gabiet, risalii all'accampamento ed alle ore 18.20^{m} presi la curva della fatica colla mano destra e con quattro kgr. e così successivamente ogni quattro minuti ed ottenni ergogrammi di kgrm. 1,812; 1,904; 2,476; **2,884**; 2,328; 2,208; 1,516; in tutto 15,128. (Vedi figura seconda, grandezza naturale).

Sebbene io non mi sentissi tanto affaticato da accusare sintomi di stanchezza nè prima, nè dopo aver fatto le curve, tuttavia le curve mostrano evidenti gli effetti della fatica; i muscoli non ricuperarono la loro massima forza che dopo 12 minuti. A misura che i prodotti della fatica scomparivano, i muscoli si contraevano con maggior energia e si rendevano più resistenti al lavoro. Paragonando le quattro prime curve di questa esperienza con quelle normali della precedente esperienza, si vede: che sono crescenti le une, decrescenti le altre.

Risulta ancora un fatto di non minore importanza: la forza totale sviluppata dai muscoli nelle sette curve delle due esperienze non è variata sensibilmente (kgrm. 15,808 dopo parecchie ore di riposo, e 15,128 dopo 4 ore di marcia). Dobbiamo perciò ammettere che i veleni che si sviluppano in una fatica moderata, mentre sono deprimenti dei muscoli, non hanno influenza sulla provvista di energia che vi si trova accumulata; essi non fanno che ritardare la trasformazione dell'energia in contrazione muscolare. Come appare, sono riservati all'ergografo delicati uffici nello studio del meccanismo d'azione dei veleni che si fabbricano nell'organismo o che vi arrivano dall'esterno.

Esperienza terza. — *Marcia di ore 2,28^{m}, da 1627 a 3047 metri.* Il giorno 3 agosto la Spedizione si trovava attendata presso la Capanna Linty a 3047 metri; il giorno antecedente discesi a Gressoney a 1627 metri con dei parenti che erano venuti a trovarci per fare un'escursione sui ghiacciai. Partii alle ore 10 ed arrivai alle ore 12.28^{m} senza sentirmi molto stanco, e feci le seguenti curve del valore di 1,620; 1,836; **2,588**; 2,236; 1,464; 1,124; 0,936; in tutto kgrm. 11,804. (Vedi figura terza).

In questa esperienza la marcia fu solo di due ore e ventotto minuti, perciò gli effetti della fatica risultarono minori di quelli della precedente marcia; e si osserva che le curve hanno grandezze crescenti fino alla terza, nella quale il muscolo sviluppò la sua massima forza. I prodotti della fatica impiegarono otto minuti a scomparire. Questa esperienza, mentre conferma i risultati della precedente, non si può confrontare colla prima (curve normali), perchè fu fatta ad un altezza maggiore sulla montagna. A questa altitudine io non mi sentivo più perfettamente bene; erano forse i primi sintomi del mal di montagna che mi colpì a 3620 m. alla Capanna Gnifetti e che sulla vetta del Monte Rosa a 4560 m. mi afflisse tanto che fui sul punto di lasciare la spedizione e ritornare a Gressoney; ma dopo due giorni stetti meglio. Le curve ottenute colla fatica da me e dai componenti la spedizione

a 3620 e 4560 m. non sono fatte in condizioni normali, ed inoltre il freddo intirizziva le mani, e bisognava perdere del tempo per riscaldarle appena arrivati.

Resta così dimostrato che i veleni di una moderata fatica diminuiscono l'attività dei muscoli e che scompaiono dall'organismo in dieci minuti all'incirca.

Esperienza quarta. — *Marcia di 4 ore da 60 a 622 metri.* Nelle esperienze di Genova, per affaticarmi, salii ai forti che fanno corona a Genova e ridiscesi al laboratorio. La mattina del 10 aprile 1894 alle ore 7.22^{m} feci la prima curva colla mano destra con 5 kgr.; essa risultò di kgrm. 2,880 e dopo 5 minuti feci la seconda di 2,335: esse rappresentano lo stato normale. Alle ore 7.30^{m} mi misi in marcia per i monti e quando alle ore 12.15^{m} ritornai al laboratorio non mi sentivo stanco; alle ore 12.17^{m} feci le curve seguenti di cinque in cinque minuti; 1,625; **2,925**; 2,530; 2,630 (vedi figura quarta).

Dimostra questa esperienza (a conferma delle antecedenti) che i muscoli s'indeboliscono nella fatica del corpo e che dopo 7 minuti sono già capaci di eseguire il massimo lavoro. Paragonando le quattro prime curve della figura 4^{a}, si vede: che le due prime hanno un decorso inverso alle due altre, decrescente le prime, crescente le seconde. Risulta pure confermato che il lavoro compiuto dai muscoli nei due gruppi di curve differisce di poco (5,215 nel normale, 4,550 nell'altro).

Esperienza quinta. — *Marcia di 4 ore per la montagna.* Alle ore 13.30^{m} ripresi la strada dei forti. Di ritorno allungai di 10 a 12 minuti la marcia. Discesi alla piazza Corvetto e risalii al laboratorio, dove giunsi alle 17.15^{m}: alle ore 17.17^{m} feci la prima curva e le altre di 5 in 5 minuti: kgrm. 1,140; 2,135; **2,490**; 1,590; 1,735 (vedi fig. quarta).

Con questa seconda marcia di 4 ore mi affaticai di più che nel mattino, perchè negli ultimi momenti discesi per poi risalire al laboratorio, mentre nell'altra esperienza vi arrivai discendendo. La maggior stanchezza si appalesa nei tracciati. I prodotti della fatica impiegarono 12 minuti circa a scomparire, e nella terza curva si sviluppò il massimo lavoro.

I risultati delle esperienze di Genova concordano perfettamente con quelle del Monte Rosa, e non lasciano dubbio che i veleni della fatica si eliminano o si distruggono rapidamente e che diminuiscono l'attività dei muscoli.

Nella Nota presentata a questa R. Accademia nel 1893 (1), il dottore Paoletti ed io abbiamo, per i primi, dimostrato che lo zucchero ristora, più rapidamente di ogni altra sostanza, i muscoli affaticati. Il successo di quelle esperienze nel campo sperimentale ed in quello delle applicazioni pratiche superò le nostre aspettazioni. Collo zucchero e coll'alcool ho tentato ora di dare un'idea del valore dei veleni che si sviluppano nella fatica.

(1) Ugolino Mosso e Luigi Paoletti, *Influenza dello zucchero sul lavoro dei muscoli.* Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, 1893, vol. II, pag. 218.

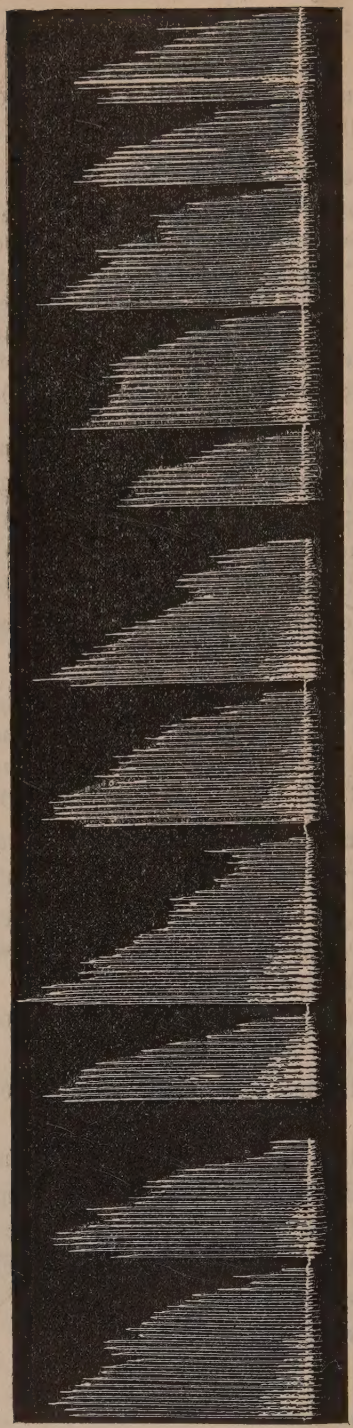

Curve normali
Curve fatte dopo una marcia di 4 ore
Curve fatte dopo una seconda marcia di 4 ore
Ore 7,22
27
12,17
22
27
32
17,17
22
27
32
37

FIG. 4.

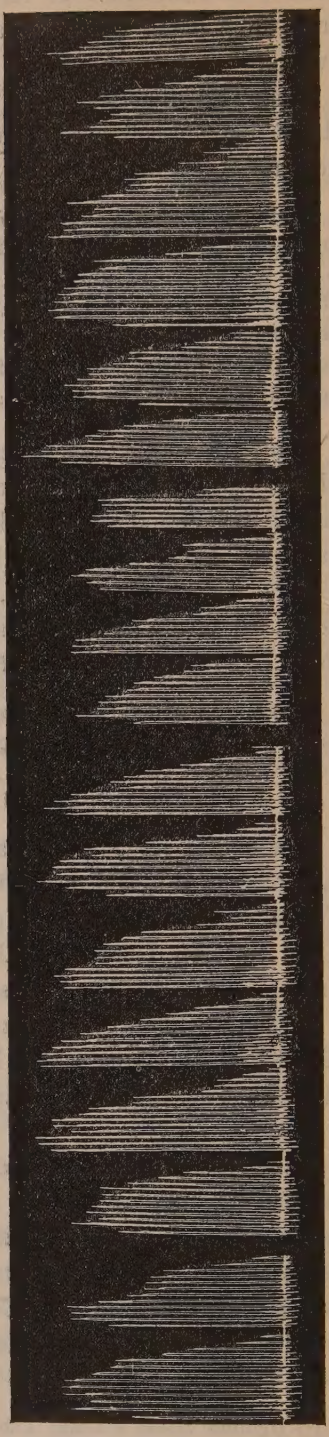

Curve fatte dopo 25 gr. di zucchero.
Dopo 20 cc. di alcool.
Dopo 50 di zucchero.
Ore 17,42
47
52
57
18,2
7
12
17
22
27
32
37
42
47
52
57
19,2
7

FIG. 5.

Esperienza sesta. — *Azione dello zucchero e dell'alcool sulla contrazione dei muscoli affaticati.* In continuazione delle precedenti esperienze feci, cogli stessi intervalli di tempo, alle ore 17.42m e 17.47m le seguenti curve di kgrm. 1,370; 1,185. Subito dopo alle ore 17.48m bevetti 25 gr. di zucchero sciolti in 100 cc. di acqua. Gli ergogrammi successivi furono di kgrm. 1,300; **1,565**; 1,265; 1,390; 1,285; 1,110 (vedi figura quinta).

Alle ore 18.18m bevetti 20 cc. di alcool a 99 gradi sciolti in 100 cc. di acqua: gli ergogrammi successivi furono di 0,960; 0,835; 0,830; 0,810.

Finalmente alle ore 18.38m presi 50 gr. di zucchero in 200 cc. di acqua, e gli ergogrammi acquistarono un valore di kgrm.: 1,225; 1,365; 1,470; **1,615**; 1,280; 1,045.

Le due prime curve della figura 5ª rappresentano un lavoro di kgrm. 2,555, le due successive fatte sotto l'influenza dello zucchero, ne rappresentano uno di 2,865. Vi è perciò un aumento di forza invece di una diminuzione. Basta questo fatto per far ritenere che i 25 gr. di zucchero portarono al muscolo tanta energia da sopperire non solo alle perdite della contrazione, ma da dare nuovo vigore al muscolo. Vigore che continuò a manifestarsi nelle quattro curve successive. Esse rappresentano una produzione grande di lavoro, date le condizioni di stanchezza del muscolo. Ciò vale a dimostrare il valore dinamogeno dello zucchero. Lo stesso risultato, ma con maggiore sviluppo di lavoro, si vede nelle ultime sei curve della figura fatte sotto l'influenza di una quantita doppia di zucchero.

Paragonando gli effetti ristoratori dello zucchero, cogli effetti deprimenti della fatica, noi vediamo che esiste un rapporto fra di loro: i veleni della fatica depressero di tanto il muscolo, di quanto lo esaltò lo zucchero. Ciò risulta dall'esame dei tracciati e dal lavoro fatto. Il muscolo che lavora quando si sono accumulati nell'organismo i veleni della fatica, si comporta allo stesso modo del muscolo affaticato che lavora sotto l'influenza dello zucchero.

Confrontando le quattro curve ottenute sotto l'azione dell'alcool colle altre ottenute sotto l'azione dello zucchero risulta: che con l'alcool diminuì la forza nelle due prime curve e si mantenne costante nelle altre due. L'alcool non sarebbe per il muscolo affaticato, nè una sostanza dinamogena, nè un'alimento di risparmio. L'azione dell'alcool è delle più discusse: molti credono giovi all'organismo e sia specialmente utile all'ammalato; i più sono d'avviso nuocia in ogni caso. Dobbiamo però tenere distinta la sua azione sul sistema nervoso centrale da quella locale sugli organi.

Se l'alcool, a piccole dosi, non rinforzò l'attività del muscolo, nemmeno quale eccitante del sistema nervoso; e se lo zucchero (che non agisce visibilmente sul sistema nervoso) portò invece al muscolo affaticato nuova energia e lo ristorò, dobbiamo ammettere che i veleni della fatica agiscono sul sistema muscolare.

E. M.